

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

RECHERCHES
SUR L'OSMOSE ÉLECTRIQUE

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR L'OBTENTION DU

DIPLOME D'ÉTUDES SUPÉRIEURES DE PHYSIQUE

PAR

LUC-HENRY COLLET

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

Soutenu le 14 mars 1950 devant la Commission d'Examen

Jury	{	MM. E. DARMOIS,	{	Président.
		MAX MORAND		Examineurs.
		M ^{me} R. DARMOIS		

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

RECHERCHES
SUR L'OSMOSE ÉLECTRIQUE

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR L'OBTENTION DU

DIPLOME D'ÉTUDES SUPÉRIEURES DE PHYSIQUE

PAR

LUC-HENRY COLLET

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

Soutenu le 14 mars 1950 devant la Commission d'Examen

Jury	{	MM. E. DARMOIS,	{	Président.
		MAX MORAND		Examinateurs.
		M ^{me} R. DARMOIS		



RECHERCHES SUR L'OSMOSE ÉLECTRIQUE

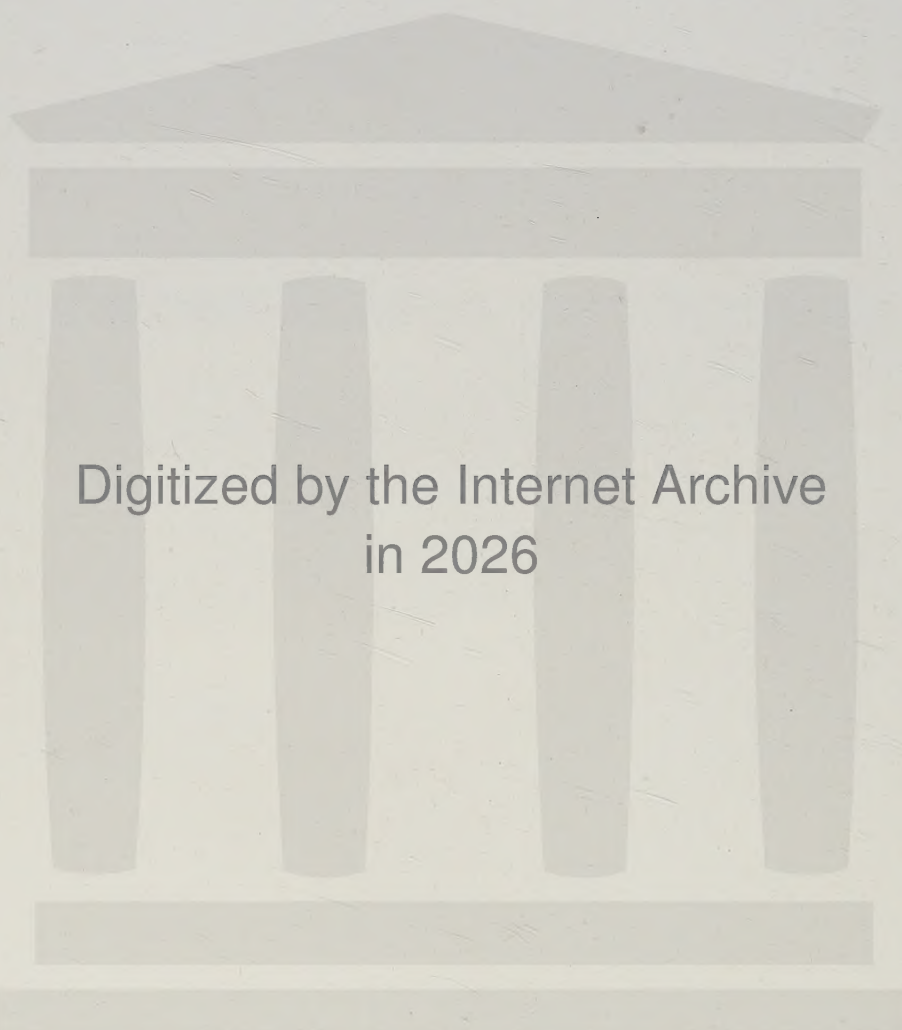
I 866



RECHERCHES SUR L'OSMOSE ÉLECTRIQUE



RECHERCHES SUR L'OSMOSE ÉLECTRIQUE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547113_0038

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. A. CHATELET

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	PIVETEAU	T	Géologie.
A. DENJOY	T	Théorie des fonctions.	ROCARD	T	Physique.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.	H. CARTAN	T	Mathématiques générales.
E. DARMOIS	T	Enseignement de physique.	SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.	LAFFITTE	T	Chimie (P.C.B.).
Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applications.	FAVARD		Calcul des probabilités et physique-mathématique.
Ch. JACOB	T	Géologie.	COULOMB	T	Physique du globe.
P. PASCAL	T	Chimie générale.	M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	CHRÉTIEN		Chimie (P.C.B.).
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	P. DRACH		Zoologie.
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale.	KASTLER		Physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
JOB	T	Chimie générale.	EPHRUSSI	T	Génétique.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.	WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
COMBES	T	Physiologie végétale.	BAUER	T	Chimie-physique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	RIVIÈRE		Géologie (P.C.B.).
PÉRÈS	T	Mécanique rationnelle.	GAUTHERET		Biologie végétale (P.C.B.).
HACKSPILL	T	Chimie minérale.	LUCAS		Physique.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	A. THOMAS		Évolution des êtres organisés.
TOUSSAINT	T	Technique aéronautique.	ARNULF		Optique appliquée.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	MAX MORAND		Physique.
G. RIBAUD	T	Hautes températures.	SOLEILLET		Physique.
CHAZY	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.	DANJON	T	Astronomie.
DUPONT	T	Théories chimiques.	FROMAGEOT		Chimie biologique.
VALIRON	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	LAPORTE		Physique générale et radio-activité.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	JANET		Mathématiques générales.
VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.	PETIT	T	Biologie maritime.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
Jacques BOURCART		Géographie physique et géologie dynamique.	GALLIEN		Biologie animale (P.C.B.).
AUBEL	T	Chimie biologique.	EICHHORN		Biologie végétale (P.C.B.).
M ^{me} JOLIO-CURIE	T	Physique générale et radio-activité.	DE CUGNAC		Biologie végétale (P.C.B.).
PLANTEFOL	T	Botanique.	LAVAL		Physique (P.C.B.).
CABANNES	T	Recherches physiques.	M ^{lle} CAUCHOIS		Chimie-physique.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	THIELLIER		Physique du globe.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	AUDUBERT		Électrochimie.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la géométrie.	L'HÉRITIER		Génétique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	GRIVET	T	Radio-électricité.
WYART	T	Minéralogie.	PONCIN		Mécanique des fluides.
TEISSIER	T	Zoologie.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	DUBREIL		Mathématiques générales.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	QUÉLET		Chimie (P.C.B.).
MONNIER		Physiologie générale.	CAGNIARD		Géophysique appliquée.
			CHAMPETIER		Chimie appliquée.
			CUVILLIER		Géologie structurale et géologie appliquée.
			JUNG		Géologie.
			TRILLAT		Physique (P.C.B.).
			WIEMANN		Chimie (P.C.B.).

Secrétaire Ch. MONIER

A Monsieur le Professeur
Eugène DARMOIS

*Hommage de reconnaissance
et de très grande estime*

A ma Mère et à mon Père,
je dédie ce premier fruit de mon travail

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
INTRODUCTION. — Histoire de l'osmose électrique	1
CHAPITRE I. — Sur quelques expériences nouvelles qui compromettent fort l'ancienne théorie de l'osmose électrique	9
CHAPITRE II. — Sur le passage du courant électrique dans les membranes poreuses .	21
CHAPITRE III. — Critique et réfutation de la théorie d'Helmholtz	32
CHAPITRE IV. — Bases d'une bonne étude expérimentale de l'osmose électrique ..	39
CHAPITRE V. — Théorie élémentaire de l'osmose électrique, vérifications expérimen- tales et quelques perspectives nouvelles	44
APPENDICE. — Sur l'utilisation des membranes poreuses en électroosmose	55
RÉSUMÉ	59
BIBLIOGRAPHIE	61

INTRODUCTION

HISTOIRE DE L'OSMOSE ÉLECTRIQUE

DESCRIPTION DU PHÉNOMÈNE

Si l'on place une solution électrolysable dans un tube en U et que l'on y applique une certaine différence de potentiel entre électrodes métalliques, on observe un phénomène qui se trouve ainsi lié à l'électrolyse : la solution monte dans l'une des branches du tube tandis qu'elle descend dans l'autre branche de la même quantité; il y a donc entraînement de toute la solution dans un sens ou dans l'autre et on aboutit à une position d'équilibre correspondant à une certaine dénivellation.

LA DÉCOUVERTE DE L'OSMOSE ÉLECTRIQUE, LES PREMIÈRES EXPÉRIENCES ET LEUR INTERPRÉTATION

F. REUSS observa, dès 1809, que si l'on enfonce dans de l'argile humide deux conduits remplis d'eau contenant les électrodes, l'eau monte dans le conduit négatif par passage du courant électrique, tandis qu'elle descend dans l'autre. Il fit aussi l'expérience avec un simple tube en U, dont la partie inférieure était bourrée d'une fine poudre de cristal de roche.

R. PORRET montra, en 1816, que l'eau pouvait être transportée à travers une membrane animale si on la soumet à une différence de potentiel; il nomma ce phénomène « l'Osmose électrique ».

DANIELLE et FARADAY firent plus tard des observations analogues. BECQUEREL (1835) essaya d'interpréter ces expériences dans un chapitre de son traité d'électricité intitulé « Du pouvoir conducteur différent de certains corps pour chacun des deux fluides électriques ». Il admet que ceux-ci exercent sur chaque élément du liquide des forces, attractives ou répulsives, en général différentes. Un peu plus tard, ARMSTRONG (1843) fit une très curieuse expérience, sans toutefois la rapprocher de celles que je viens de décrire : deux verres remplis d'eau contiennent chacun une des électrodes et sont réunis par un cordon de soie humide. Lorsque le courant électrique passe, on constate que, le fil étant fixé, l'eau circule le long de celui-ci

et passe du verre positif dans le verre négatif; si le fil est libre, on le voit cheminer dans le sens opposé et il se rassemble dans le verre positif.

NAPIER (1846) essaya encore de préciser les lois de l'osmose électrique. Toujours on remarqua que ces divers phénomènes n'apparaissent que lorsque l'eau utilisée est peu conductrice.

LES PREMIÈRES EXPÉRIENCES QUANTITATIVES : WIEDEMANN ET QUINCKE

WIEDEMANN (1852) fit la première étude quantitative. Pour cela il utilisa un vase poreux d'argile, cylindrique, contenant la cathode et d'abord muni d'un déversoir. Il établit que la quantité de liquide traversant le diaphragme dans un temps donné est directement proportionnelle à l'intensité du courant et qu'elle est de plus, dans les mêmes conditions, indépendante de la surface et de l'épaisseur de la paroi. Il ferma ensuite le vase, en y adaptant un manomètre à mercure, et put ainsi déterminer la pression hydrostatique équilibrant la « pression électro-osmotique » : elle est proportionnelle à l'intensité du courant et à l'épaisseur du vase poreux, inversement proportionnelle à sa surface et enfin sensiblement proportionnelle à la résistivité de la solution.

QUINCKE (1860) a employé à la place de parois poreuses des tubes capillaires en verre; l'expérience est beaucoup mieux définie, mais il faut appliquer une différence de potentiel plus grande et observer les déplacements du ménisque avec un viseur muni d'un oculaire micrométrique. QUINCKE fut le premier à noter que le déplacement de la solution n'a pas toujours lieu vers la cathode et il affirma que la nature de la paroi du capillaire influe sur le débit. Il montra, par ailleurs, que la dénivellation d'équilibre est directement proportionnelle à la tension appliquée et inversement proportionnelle au carré du rayon du tube. Enfin, il renonça à l'ancienne explication donnée par BECQUEREL et encore admise par WIEDEMANN.

LA THÉORIE D'HELMHOLTZ

La théorie repose sur l'hypothèse, émise par QUINCKE, qu'il se forme au contact de la paroi et de la solution une double couche électrisée. Si, par exemple, la paroi se charge négativement, la solution se chargera positivement à une distance très petite mais non nulle de la paroi; la double couche est ainsi assimilable à un condensateur. Si on applique une différence de potentiel, parallèlement à la paroi, les charges positives de la solution se déplaceront dans le sens du champ créé et entraîneront avec elles par viscosité toute la masse du liquide.

HELMHOLTZ admet :

1° que les équations de l'hydrodynamique sont valables dans les régions du liquide où il existe des charges libres;

2° que le liquide entraîné par l'osmose électrique se déplace suivant le régime laminaire;

3° que le potentiel appliqué se superpose en chaque point à celui qui est dû à la répartition des charges libres.

On peut donc mettre le phénomène en équation, en faisant intervenir simultanément les lois de l'électrostatique et de l'hydrodynamique. HELMHOLTZ obtient ainsi, pour l'état de mouvement permanent, l'équation :

$$\eta \Delta^2 v = \rho E + \frac{P}{l},$$

v étant la vitesse d'une particule du liquide dont le coefficient de viscosité est η , P la différence de pression régnant entre les extrémités du tube de longueur l , E est le champ électrique et ρ la densité électrique. Celle-ci est donnée par l'équation de Poisson :

$$\Delta^2 \varphi + 4\pi\rho = 0,$$

φ étant le potentiel électrostatique au point considéré de la couche électrisée.

Le premier membre de l'équation représente la force de frottement du milieu et le deuxième membre est la somme des forces électrique et hydrostatique agissant sur la particule. On peut ainsi considérer le mouvement réellement observé comme formé par la superposition de deux mouvements élémentaires :

$$v = v_0 + v_1,$$

avec :

$$\eta \Delta^2 v_0 = \frac{P}{l} \quad (\text{mouvement hydrodynamique}),$$

$$\eta \Delta^2 v_1 = \frac{E}{4\pi} \Delta^2 \varphi \quad (\text{mouvement électrique}),$$

la condition limite étant que les deux mouvements cessent sur la paroi ($v_0 = v_1 = 0$), conformément aux résultats obtenus par POISEUILLE dans l'étude de l'écoulement capillaire.

On peut développer les calculs de plusieurs manières, la théorie permet de représenter également bien les différentes manifestations électroosmotiques. Ainsi, en faisant $P = 0$, on obtient la quantité de liquide M transporté par unité de temps (débit ou flux électroosmotique) :

$$M = \frac{I}{\kappa} \cdot \frac{\varphi_l - \varphi_s}{4\pi\eta} - V \cdot \frac{R^2}{4\eta l} \cdot \Delta\varphi,$$

V étant la tension appliquée, κ la conductivité de la solution, R le rayon du tube et enfin :

$$\Delta\varphi = \varphi_l - \varphi_s$$

le potentiel de la double couche (solution — paroi).

Cette équation exprime le fait, établi par WIEDEMANN, que le flux d'électro-osmose est proportionnel à l'intensité du courant.

On peut obtenir également l'expression de la pression hydrostatique compensatrice P (c'est-à-dire de la dénivellation d'équilibre H , puisque $P = H\mu g$), en écrivant que dans cet état les vitesses électrosmotiques et de reflux hydrodynamique ont même valeur. On obtient :

$$P = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{V}{R^2} \cdot \Delta\varphi,$$

en accord avec les résultats expérimentaux de QUINCKE cités plus haut.

MODIFICATIONS APPORTÉES A LA THÉORIE]

a) Y a-t-il glissement au contact de la paroi?

HELMHOLTZ supposait qu'une couche de liquide adhérerait à la paroi et seule cette hypothèse autorisait à introduire le coefficient de viscosité η dans le calcul.

Or, LAMB (1887) considéra cette hypothèse comme inadmissible et affirma qu'il y avait réellement glissement au contact. Il dut introduire dans les équations un coefficient de frottement.

Mais, à la suite des travaux de FREUNDLICH (1909), on a été amené à penser que seule une partie de la d.d.p. entre phases solide et liquide est réellement électrocinétique; pour obtenir la vraie valeur de la f.e.m. de contact, il faut ajouter à $\Delta\varphi$ la chute de potentiel à l'intérieur de la couche de liquide adhérant à la surface du corps solide.

Il semble que finalement on s'en soit tenu à la conception d'HELMHOLTZ.

b) Introduction de la constante diélectrique.

La théorie fut réellement améliorée par PELLAT et PERRIN qui montrèrent qu'il fallait nécessairement introduire la Constante diélectrique ε qui figure explicitement dans l'équation de Poisson :

$$\varepsilon \Delta^2 \varphi + 4\pi \rho = 0.$$

On transforme facilement toutes les formules précédentes en y remplaçant simplement $\Delta\varphi$ par $\varepsilon\Delta\varphi$.

On a introduit en général la Constante diélectrique du solvant pur. Beaucoup plus tard, H. R. KRUYT (1927) s'est attaqué à cette conception, montrant que la Constante diélectrique d'une solution électrolytique peut prendre des valeurs différentes (plus basses) suivant la concentration.

c) **Extension des formules aux membranes poreuses et aux colloïdes.**

HELMHOLTZ avait immédiatement étendu sa théorie aux membranes poreuses.

SMOLUCHOWSKI (1903), puis DEBYE et HUCKEL montrèrent plus tard que les calculs d'HELMHOLTZ doivent être corrigés; les équations ne diffèrent d'ailleurs que d'un facteur numérique qui dépend de la forme du milieu poreux utilisé.

SMOLUCHOWSKI (1914) établit une formule directement applicable aux gels colloïdaux et y étudia la répartition des vitesses d'électroosmose.

LE POINT DE VUE DE LA THÉORIE DES IONS

Connaissant mieux la constitution des solutions électrolytiques, les physiciens furent amenés à analyser la structure de la double couche. E. JORDIS (1908) soutint d'abord que l'électrisation était due à une dissociation électrolytique de la paroi.

On abandonna vite cette façon de voir et la double couche fut considérée comme formée par les seules charges libres existant, c'est-à-dire les ions de la solution. GOUY (1910) étudia la répartition des ions des deux signes au voisinage de la surface de séparation et développa la théorie de « la double couche diffuse ». DEBYE et HUCKEL (1923) précisèrent encore ce problème.

Cependant les lois de la théorie d'Helmholtz restent valables, à cela près que la nouvelle conception introduit dans l'interprétation du phénomène deux grandeurs spécifiques : la mobilité des ions libres et leur hydratation.

Il apparaît que, pour une même structure de la double couche, les ions les plus mobiles conféreront à la solution un mouvement d'ensemble plus rapide. Quant à la quantité de liquide entraînée par les ions comme « eau d'hydratation » on pense qu'elle ne joue que le rôle de terme de correction.

Quoi qu'il en soit, une conclusion reste fondamentale : l'effet électroosmotique est fonction simultanément des constitutions chimiques de la solution et de la paroi solide.

LES RÈGLES DE L'ÉLECTRISATION PAR CONTACT : J. PERRIN

Nous avons terminé l'étude des deux premières périodes dans l'histoire de l'osmose électrique : la première était celle des expérimentateurs, la deuxième fut celle de l'édification de la théorie. Celle-ci est maintenant bien établie et elle va servir de point d'appui à de nouvelles générations de physiciens intéressés par ce phénomène.

Jean PERRIN précise cette position au début de son vaste travail (1904) : « La discussion des résultats a démontré que cette osmose résulte de l'électrisation que la matière de la cloison acquiert par simple contact avec le liquide (à la façon dont la résine se charge par contact avec une peau de chat), le liquide acquérant alors l'électrisation de signe contraire. »

On va donc utiliser le phénomène d'électroosmose pour déterminer les valeurs de la d.d.p. qui s'établit entre deux corps quelconques mis en contact. Les expériences seront analysées au chapitre III.

J. PERRIN établit ainsi les règles de l'électrisation par contact (1904-1905), qui furent ensuite développées et précisées par d'autres expérimentateurs : ELLIS (1911), GYEMANT (1921), VISCONTINI (1947), etc. Nous citons ci-dessous le résumé qu'en donna leur auteur :

— Les liquides ionisants sont ceux où les corps s'électrisent fortement par contact;

« — l'addition d'acides monovalents à une solution aqueuse charge plus fortement toute paroi déjà positive dans cette solution;

« — l'addition graduelle d'acides monovalents diminue la charge d'une paroi négative puis, le plus souvent, la charge positivement;

« — tous les acides monovalents agissent de même à concentration égale en ion H^+ : c'est donc l'ion H^+ qui agit ainsi. Il agit déjà nettement à des concentrations très faibles; son action grandit avec la concentration, mais de plus en plus lentement;

« — des énoncés symétriques sont applicables à l'ion OH^- caractéristique des bases;

« — un ion polyvalent, même en concentration très faible, diminue beaucoup l'électrisation de toute paroi de signe opposé. L'action qui grandit avec la concentration peut aller jusqu'au renversement du signe;

« — en moyenne l'abaissement de la charge produit par un ion divalent est bien inférieur à celui que produit un ion trivalent de même signe, inférieur lui-même à celui que produit un ion tétravalent;

« — les ions monovalents eux-mêmes abaissent notablement la charge de toute paroi du signe opposé, pourvu qu'on les emploie à des concentrations assez fortes;

« — un ion autre que H^+ ou OH^- , même polyvalent, n'accroît pas en général la charge d'une paroi de même signe que lui;

« — une paroi déchargée par un ion se recouvre d'une teinture tenace où figure cet ion. »

Finalement, J. PERRIN est frappé par le parallélisme « évident » qui existe entre ces règles et celles de la coagulation des colloïdes. Il pensait ainsi pouvoir « expliquer les propriétés des granules ou micelles qui paraissent former toute matière vivante et contribuer de façon importante à réduire, en des phénomènes physico-chimiques, les phénomènes de la vie ».

L'étude de l'électroosmose dans les colloïdes a, d'autre part, fait l'objet de nombreux travaux; parmi les plus importants, citons ceux de GLIXELLI et STOLTZMANN (1931).

Enfin, les expériences de ELISSAFOFF (1912) furent particulièrement originales; il pensa d'abord éliminer le phénomène d'électrolyse en supprimant le

contact des électrodes avec la solution : le courant passe par l'étincelle. Il produisit l'électroosmose dans la couche superficielle qui prolonge très loin le ménisque dans un capillaire bien propre, et s'attacha toujours à déterminer l'influence spécifique des divers ions sur le débit d'électroosmose.

QUELQUES DOUTES CONCERNANT LA THÉORIE D'HELMHOLTZ

La quatrième période est ouverte par Mac BAIN (1924-1926) qui émet quelques doutes sur la validité de la théorie de la double couche.

Mais il faut attendre SWYNGEDAuw, et son important travail sur l'électroosmose dans la gélatine (1939), pour que les critiques se précisent et soient quelque peu fondées sur l'expérience.

Cet auteur est amené à formuler les conclusions suivantes :

1° dans un gel de gélatine, où l'on assiste à des manifestations électroosmotiques intenses, l'existence de la double couche d'Helmholtz est incompatible avec les données physico-chimiques :

a) parce que les interstices entre les molécules constituant les micelles sont beaucoup trop exigus pour permettre à la double couche de se former;

b) parce qu'en raison de l'état de dispersion de la phase solide (ou tout au moins non aqueuse) dans le gel, la concentration des ions mobiles y est tout à fait insuffisante pour permettre à ceux-ci de « couvrir » la surface du réticulum.

« Les ions paraissent au contraire clairsemés au sein du réseau formé par les molécules de la gélatine »;

2° on peut envisager raisonnablement « un mécanisme d'électroosmose qui ne ferait intervenir que le transport de l'eau d'hydratation des ions véhiculés par le champ ». Cette hypothèse permet de donner, du point de vue qualitatif, une explication aisée et cohérente de tous les phénomènes d'électroosmose observée dans la gélatine.

De plus, cette explication se prête au calcul : on obtient des résultats constants et reproductibles; les expériences permettent de déterminer les valeurs absolues des nombres d'hydratation des divers ions; ceux-ci sont grands et varient beaucoup avec la concentration; en solution diluée il faut admettre qu'ils sont de l'ordre du millier; l'ion Li^+ fixerait ainsi 2500 molécules d'eau.

LA PREMIÈRE ATTAQUE DE PRINCIPE : M. E. DARMOIS

M. E. DARMOIS critique le fondement même de la théorie. Dans une note essentielle (1948) qui est à l'origine de mon travail, il écrit :

« HELMHOLTZ a fait l'hypothèse qu'une couche double d'électricité, analogue à celle que l'on admettait au contact de deux métaux, existait au contact de deux

corps quelconques. J'ai montré que l'idée d'HELMHOLTZ était inexacte pour les contacts métal-isolant et isolant-isolant; le développement de l'électricité de frottement est dû, non pas au simple contact, mais réellement au frottement qui détruit une pellicule superficielle de l'un des deux corps au moins, avec mise en liberté des charges qui assuraient les liaisons dans la surface. »

M. E. DARMOIS a prouvé depuis plusieurs années, par différents moyens, l'importance qu'il fallait attacher à la solvation des ions. Il ne suffit plus dès lors que de considérer le mécanisme élémentaire de l'électrolyse pour expliquer l'osmose électrique.

Cette nouvelle conception se met très facilement en équation et M. E. DARMOIS obtient la formule :

$$H = A \frac{V}{R^2} N \eta \cdot (U_+ n_+ - U_- n_-),$$

dans laquelle les $U_{\pm}$ sont les mobilités, les $n_{\pm}$ les nombres d'hydratation, N la concentration et A un coefficient numérique. C'est la formule d'Helmholtz avec une signification complètement différente du terme $\Delta \varphi$.

SUR QUELQUES EXPÉRIENCES NOUVELLES QUI COMPROMETTENT FORT L'ANCIENNE THÉORIE DE L'OSMOSE ÉLECTRIQUE

EXPÉRIENCE DE M. E. DARMOIS

M. E. DARMOIS a décrit, dans la note précédemment citée, une curieuse expérience qui met en évidence une très nette dissymétrie dans les déplacements de la solution. On place dans une petite cuve deux tubes verticaux fermés à leur partie inférieure par une membrane de « cellophane »; on remplit l'appareil d'une solution aqueuse de chlorure de sodium (0,01 M. ClNa), les trois niveaux étant initialement dans un même plan horizontal; on plonge une électrode de platine dans chaque tube : si on leur applique une tension électrique (30 V, par exemple) on constate que le niveau monte *à la fois* dans les deux tubes.

a) Dissymétrie dans les déplacements.

J'ai refait cette expérience avec du chlorure de sodium, de la soude et de l'acide chlorhydrique pour différentes concentrations et avec des membranes de structures diverses : cellophane (cellulose), collodion, verre fritté. Toujours les résultats furent très dissymétriques aux deux électrodes.

Le tableau suivant donne les valeurs des dénivellations d'équilibre H_A et H_C dans diverses expériences. Celles-ci ont été effectuées à tension constante; or, nous montrerons plus loin qu'une expérience d'électroosmose à tension constante n'a quantitativement aucun sens. Nous donnons néanmoins les résultats ci-dessous qui fournissent un ordre de grandeur des dénivellations et décrivent suffisamment bien le phénomène :

ÉLECTROLYTE	CONCENTRATION	MEMBRANES	TENSION	H_C	H_A
ClH	10^{-4} N	Collodion	1 000 V	+ 20 mm	— 3 mm
	10^{-1}	Verre fritté	40	+ 3	+ 0
	10^{-2}	Verre fritté	80	+ 18	— 8
ClNa	10^{-2} M	Cellophane	50	+ 7	+ 0
	10^{-4}	Cellophane	1 000	+ 21	— 6
	10^{-4}	Collodion	1 000	+ 20	— 3

Donc, avec ces électrolytes et pour les diverses membranes employées, la solution monte toujours à la cathode, quelquefois aussi à l'anode mais en général elle y descend et la dénivellation est toujours très inférieure.

Les équilibres ci-dessus sont assez rapidement atteints (un quart d'heure par exemple); il est intéressant de poursuivre une telle expérience. On obtient en général la même évolution dont nous donnons maintenant un exemple : la *figure 1* représente les variations des dénivellations et du courant en fonction du

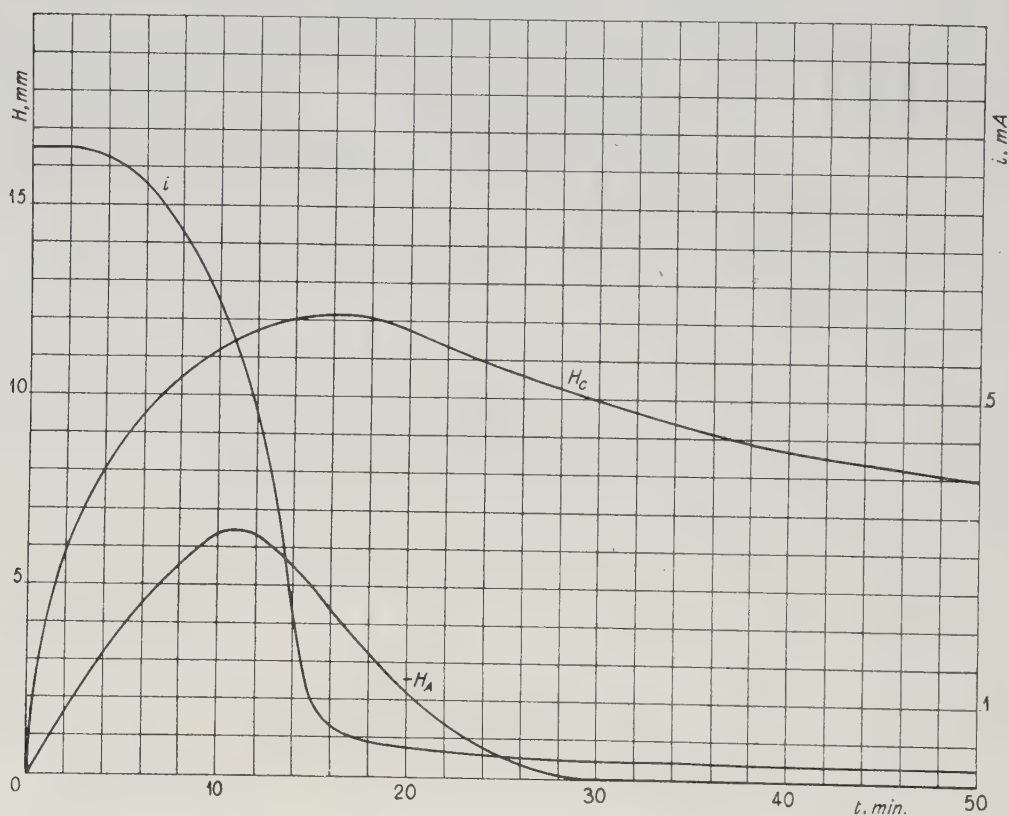


Fig. 1. — Évolution des dénivellations et du courant dans l'expérience de M. E. DARMOIS

temps pour une solution d'acide chlorhydrique (10^{-2} N) et des membranes de verre fritté, la tension étant maintenue constante (80 V). Les dénivellations passent par un maximum, et cela est naturel puisque le courant diminue beaucoup durant l'expérience. Néanmoins il faut considérer l'annulation de la dénivellation anodique comme un phénomène plus essentiel; on l'observe même à courant constant, alors que dans ces conditions l'eau remonte souvent à la cathode. On remarquera enfin la brusque diminution du courant en relation avec les maxima.

Il va sans dire que la théorie d'Helmholtz est absolument impuissante à expliquer ces expériences. De fait, celles-ci sont beaucoup plus complexes que nous ne l'avions d'abord supposé.

b) Variations des concentrations.

Le courant électrique dans la solution est réellement constitué par deux courants opposés d'ions de signe contraire. A la dissymétrie dont fait preuve la solution dans ses déplacements, il n'est pas absurde de penser qu'il correspond une dissymétrie dans le mouvement des ions. Cherchant à préciser ce point, nous dosâmes par alcalimétrie du liquide prélevé dans le réservoir puis dans les compartiments anodique et cathodique. La *figure 2* donne les résultats relatifs à des expériences de durée croissante pour une solution 10^{-2} . N. ClH et des

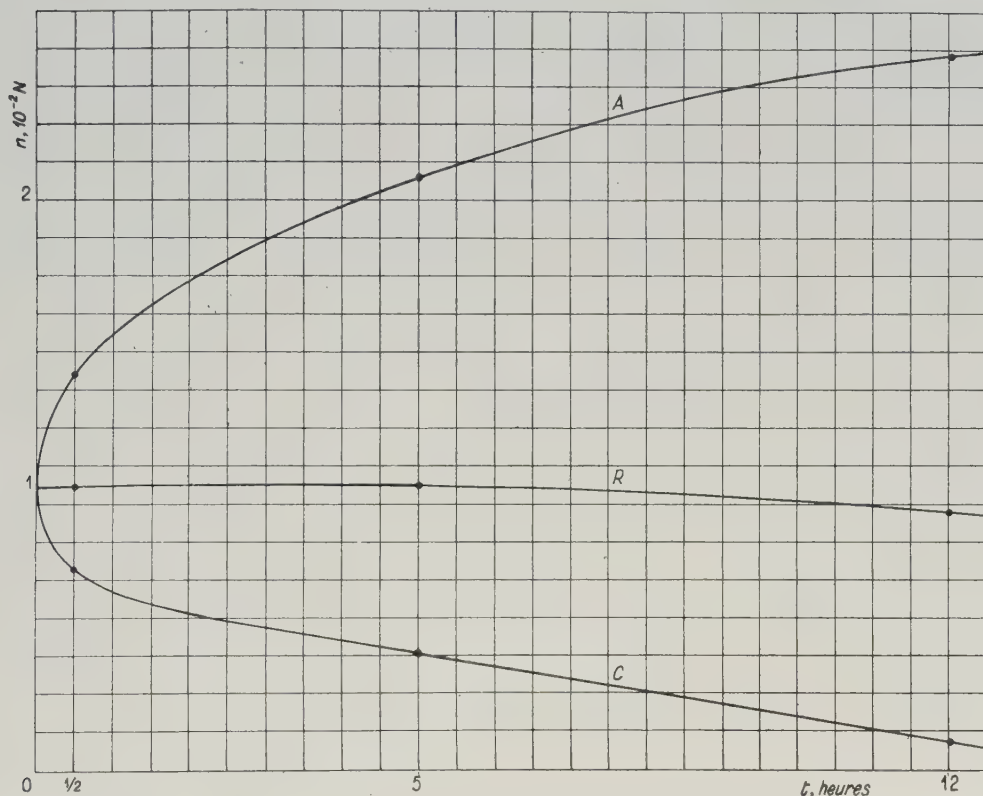


Fig. 2. — Variations des concentrations dans la même expérience

membranes de cellophane. On voit que la concentration restant sensiblement constante dans le réservoir, elle double dans le compartiment anodique et diminue dix fois à la cathode.

Notons enfin que le courant qui était initialement de 10 mA décroît toujours assez vite pour se fixer au voisinage de 0,5 mA. Ce fait s'imposa de plus en plus à notre attention : dans une expérience d'électroosmose à tension constante, il est impossible de maintenir le courant constant ou tout au moins au voisinage de sa valeur initiale ; il est fréquemment divisé par dix, en quelques minutes, et ceci ne peut être expliqué par la baisse de concentration aux électrodes. Nous verrons au chapitre II que la membrane est en cause.

ÉLECTROOSMOSE INVISIBLE

a) Expérience fondamentale de l'électroosmose.

Les expériences précédentes sont complexes : revenons à l'expérience fondamentale qui définit l'osmose électrique. On électrolyse entre électrodes de platine une solution 0,01 N. ClH placée dans un tube en U, dont la partie inférieure est constituée par un tube capillaire. Avec un tel montage la dénivellation d'équilibre est faible, imperceptible à l'œil nu, mais nous allons seulement nous attacher à l'étude des concentrations : les résultats sont surprenants.

On sait, d'après les travaux d'HITTORF, qu'il se produit des variations dans les concentrations au voisinage des électrodes. Si on électrolyse l'acide chlorhydrique, l'ion H^+ étant beaucoup plus rapide que l'ion Cl^- , et la solution restant cependant neutre en chacun de ses points, il doit en résulter une diminution de concentration beaucoup plus grande à l'anode qu'à la cathode.

Dans notre expérience c'est tout le contraire qui se produit : en cinq jours la concentration a baissé dix fois dans le compartiment cathodique; au contraire, elle a augmenté dans le compartiment anodique. Ces dosages permettent de déterminer la quantité d'électrolyte décomposé et les résultats concordent bien avec ceux que donne l'étude du courant. Celui-ci n'est évidemment pas constant; il diminue beaucoup durant l'expérience. Avec un tube de 5 cm de long et de 0,5 mm de diamètre, le courant passe en six heures de 0,16 à 0,11 mA, au bout de cinq jours il est tombé à 0,03 mA et le septième jour n'est plus que de 0,01 mA. Le phénomène est très différent de celui observé quand on emploie une membrane poreuse car, alors, le courant est agité et un grand abaissement se produit dans les premières minutes de l'expérience. Ici la résistance du circuit se trouve simplement accrue du fait de l'épuisement de la solution cathodique.

Il semble aisé d'interpréter ce résultat en considérant seulement le mécanisme de l'électrolyse tel que nous le connaissons aujourd'hui : il existe dans la solution deux courants opposés d'ions de signe contraire qui sont plus ou moins hydratés. La dénivellation H d'équilibre (très faible ici) étant atteinte, il continue néanmoins à arriver de l'eau dans le compartiment cathodique (eau d'hydratation libérée par la neutralisation du cation), alors qu'il en repart (reflux hydrodynamique dans le capillaire) de la solution telle qu'elle est à l'instant considérée dans ce compartiment. Au total on assiste à une sorte de translation du corps dissous par rapport au solvant, l'électrolyte se rassemblant du côté de l'anode.

b) Transports d'eau dans une simple électrolyse.

Il apparaît bien que dans l'expérience précédente le capillaire ne joue pas un rôle fondamental mais gêne seulement la diffusion des deux solutions. En prenant certaines précautions on peut le supprimer et le phénomène d'électroosmose, dont l'effet hydrodynamique était déjà très atténué, disparaît complètement : on fait une simple électrolyse. Nos expériences font suite à celles d'HITTORF qui

a ainsi déterminé les mobilités des ions. WASHBURN a montré qu'il fallait faire subir une correction aux résultats d'HITTORF, du fait de l'hydratation des ions. Cela n'est plus douteux; les ions transportent de l'eau qui leur est plus ou moins liée électrostatiquement et de nombreux auteurs ont donné des valeurs de ces nombres d'hydratation. Dans ce but, RÉMY (1915), puis BABOROWSKY (1923) utilisèrent un appareil tout à fait semblable à celui décrit plus haut dans l'expérience de M. E. DARMOIS; après ce que nous venons de voir, on ne sait trop que penser de

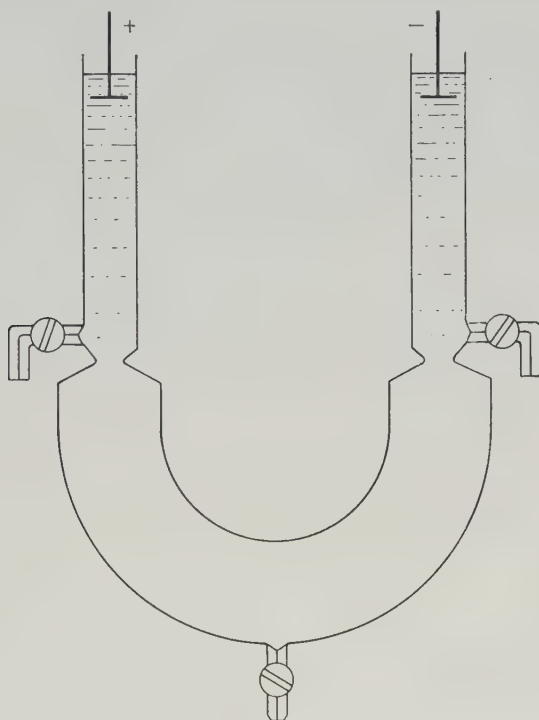


Fig. 3. — Nouvel appareil pour l'étude des concentrations

la correction que faisaient ces auteurs pour tenir compte de la part qui revenait à l'électrosmose dans les variations de concentration aux électrodes.

Quoi qu'il en soit, les résultats de WASHBURN n'apparaissent que comme une correction de ceux d'HITTORF.

Nous nous attachons à montrer que, au contraire, l'hydratation des ions peut dans certains cas compenser leurs différences de vitesse et devenir, en solution très diluée, le phénomène prépondérant. Dans ce but, j'ai fait réaliser l'appareil ci-dessous qui permet de doser facilement les différentes parties de la solution tout en évitant les diffusions (*fig. 3*).

Nous avons déjà obtenu quelques résultats qui confirment pleinement les prévisions. Cette étude est actuellement poursuivie par M^{lle} ROLLET et fera l'objet d'une publication ultérieure.

QUELQUES EXPÉRIENCES D'ÉLECTROOSMOSE

Mais, délaissant maintenant l'étude des transports d'eau au sein de la solution, revenons à l'observation de ses déplacements d'ensemble. Il fallut d'abord choisir une membrane stable et chimiquement inactive. L'emploi du verre fritté (Pyrex) est particulièrement commode, alors que les poudres sont peu stables et se tassent; de leur côté, les membranes organiques ont l'inconvénient de retenir une certaine masse d'eau et l'on ne sait pas au juste comment se comporte l'eau d'hydratation des ions au travers de leurs pores; enfin, les capillaires en verre sont toujours trop gros pour donner des dénivellations importantes.

D'après HELMHOLTZ la dénivellation d'équilibre est :

$$H = A \cdot \frac{V}{R^2} \cdot \Delta \varphi.$$

J'ai cherché à faire une vérification expérimentale de la loi $H = K \frac{V}{R^2}$, dans le cas des membranes poreuses.

Pour ce qui est du terme en $\frac{1}{R^2}$, l'accord est bon. J'ai utilisé une série de membranes de collodion isoporeuses (Grabar) dont les diamètres moyens des pores s'échelonnaient de 9,2 à 16,7 millimicrons.

Il s'agit de vérifier pour une même solution (10^{-3} N. ClH) et à tension constante (500 V) la constance du produit $A = HR^2$. J'obtiens par exemple pour les membranes n° 1 ($2 R = 15,0 \text{ m } \mu$) $A = 9 \cdot 10^{-13}$ C.G.S.; pour les membranes n° 2 ($2 R = 16,7 \text{ m } \mu$) on a $A = 7 \cdot 10^{-13}$.

La discussion des expériences m'a montré que $\frac{dA}{A} \leq \frac{4}{10}$, l'erreur est donc grande; la constance de A est d'autre part établie avec une approximation de $\frac{2}{10}$. On ne peut donc, dans ces conditions, que constater l'accord existant entre la théorie et l'expérience.

Mais, même avec cette faible précision, il n'en est plus de même pour la loi $H = KV$. Les résultats sont tout à fait incohérents. Le courant est très variable, mais il se stabilise au bout d'un temps assez long : on peut constater que c'est cette intensité de courant, et non pas la tension appliquée, qui fixe la valeur de H. Ainsi il apparaît que le flux d'électroosmose est directement fonction du courant, c'est-à-dire du nombre d'ions qui traversent la membrane.

Dans l'équation d'Helmholtz, $\Delta \varphi$ représente le potentiel de la double couche; un grand nombre de physiciens utilisèrent ainsi le phénomène d'osmose électrique pour déterminer les charges prises au contact entre solides et liquides. J. PERRIN fut amené à penser que seuls les ions H^+ (acides) et OH^- (bases) étaient actifs et qu'ils donnaient leur signe au solide, les ions monovalents étant en général pratiquement inactifs.

J'ai encore essayé de vérifier ces résultats : cela est impossible avec les membranes utilisées (verre, collodion, cellulose) dont la neutralité semble pourtant garantie.

Je me bornerai à donner ce résultat : l'acide chlorhydrique, la soude et le chlorure de sodium donnent tous trois des déplacements également intenses vers la cathode; je crois pourtant que sont bien en cause l'ion H^+ des acides, celui OH^- des bases et l'ion Na^+ qui est bel et bien monovalent.

VARIATION DE H AVEC LA CONCENTRATION

Voulant préciser un peu ce que J. PERRIN pensait en écrivant que « ce sont les premières traces d'ions ajoutés qui comptent », je me suis proposé de chercher

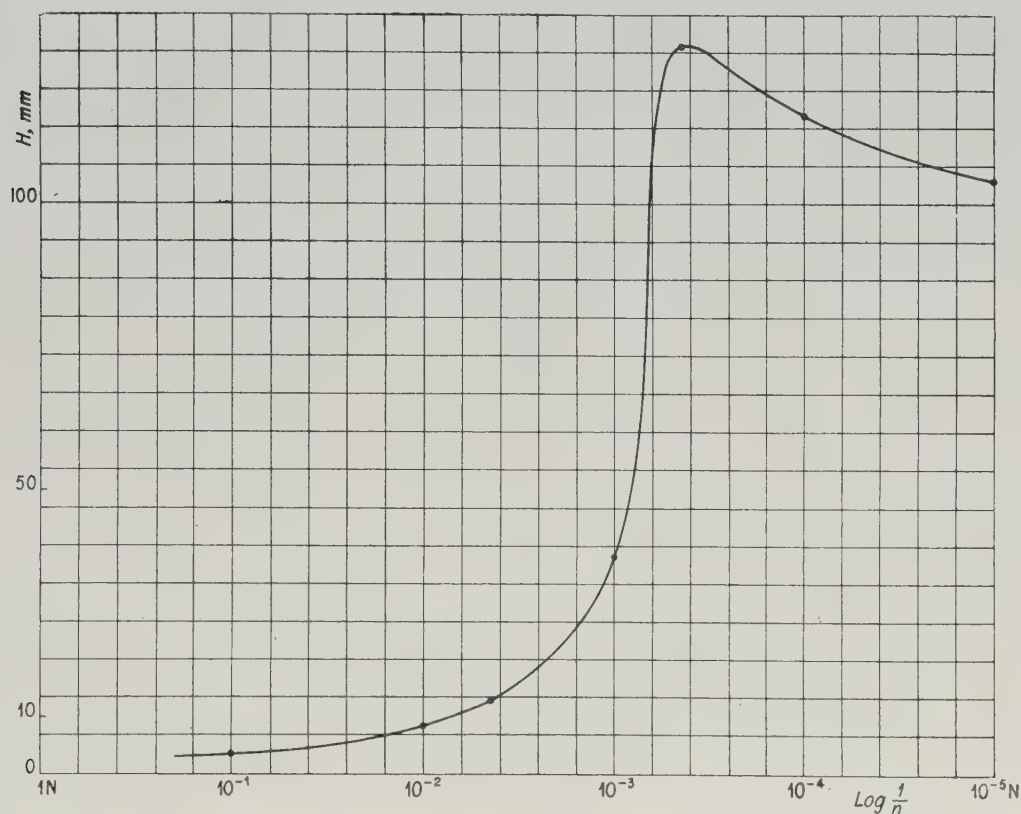


Fig. 4 — Variations de la dénivellation d'équilibre en fonction de la concentration

quelle était l'influence de la concentration de la solution sur la valeur de la dénivellation d'équilibre. Pour ne pas compliquer au départ cette étude, j'ai choisi l'électrolyte le plus simple : l'acide chlorhydrique, composé binaire donnant deux ions monovalents et évitant toute réaction secondaire. Utilisant une membrane de verre fritté, j'ai réalisé une série d'électrolyses, entre électrodes de platine, en faisant varier la concentration de la solution.

Il apparaît nettement que la dénivellation H d'équilibre augmente beaucoup en solution étendue (ce fait est facilement explicable lorsque l'on sait que la solvation des ions croît avec la dilution). Cependant, nos expériences étant faites à tension constante (80 V), le courant baisse beaucoup dans ces conditions et le flux

d'électroosmose finit par diminuer. Les résultats sont donnés sur la *figure 4*. On observe un maximum pour H.

Ce phénomène est tout à fait indépendant des résultats obtenus par R. ELLIS (1911) concernant l'importance de l'effet électrosmotique relativement à la concentration en ions H^+ ou OH^- . L'auteur n'avait obtenu que la partie ascendante de notre courbe et d'autre part celle-ci peut être obtenue avec un électrolyte quelconque.

EXPÉRIENCE DISSYMMÉTRIQUE A PALIERS $H_1 H_2$

C'est une petite expérience amusante qui marche très bien et que j'ai découverte bien par hasard : j'emploie un montage dissymétrique, le compartiment cathodique étant cinquante fois plus petit que le compartiment anodique (*fig. 5*).

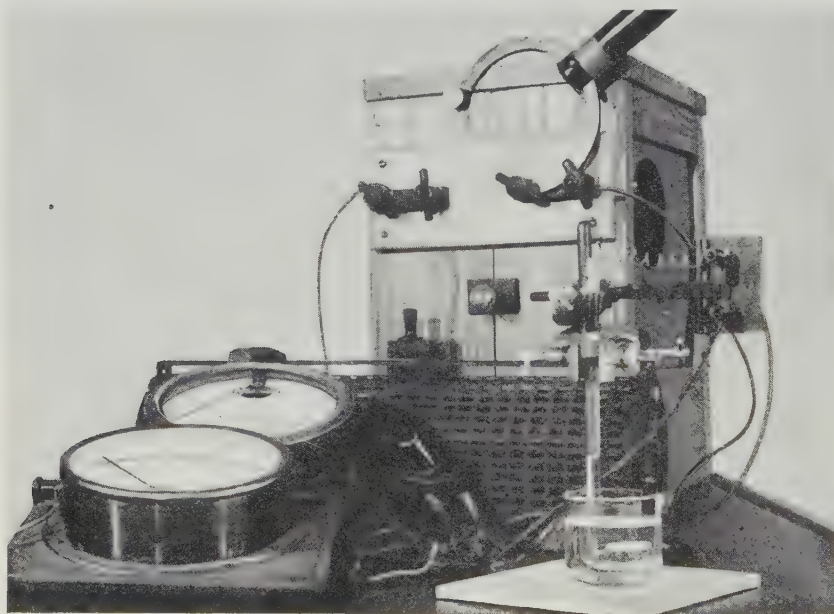


Fig. 5. — Montage d'une expérience d'électroosmose (expérience à paliers $H_1 H_2$)

En électrolysant à tension constante (80 V) entre électrodes de platine, une solution d'acide chlorhydrique, on observe d'abord une montée rapide à la cathode, puis pour une certaine dénivellation l'équilibre s'établit : on a un palier H_1 . Mais, au bout d'un certain temps, le niveau recommence à monter, beaucoup plus lentement, pour s'arrêter à une deuxième position d'équilibre H_2 .

Nous avons tracé les courbes $H = f(t)$ pour deux solutions (10^{-2} et 10^{-3} N), les niveaux ont été notés de minute en minute (*fig. 6*).

On remarquera que les vitesses d'ascension sont constantes dans chaque phase du phénomène et qu'après avoir atteint un palier, le niveau redescend un peu; c'est une sorte d'oscillation très amortie que l'on retrouve aussi dans l'étude du courant.

Ici encore la théorie de la double couche ne rend aucun service. J'avais d'abord donné de cette expérience une explication qui s'avère aujourd'hui insuffisante; je la résume néanmoins ci-dessous car elle correspond à un point de vue général qui est toujours acceptable.

Premier point de vue.

Le premier équilibre H_1 correspond à une concentration bien définie, la même en A et C; puis, de l'eau arrivant à la cathode, la concentration y diminue. On

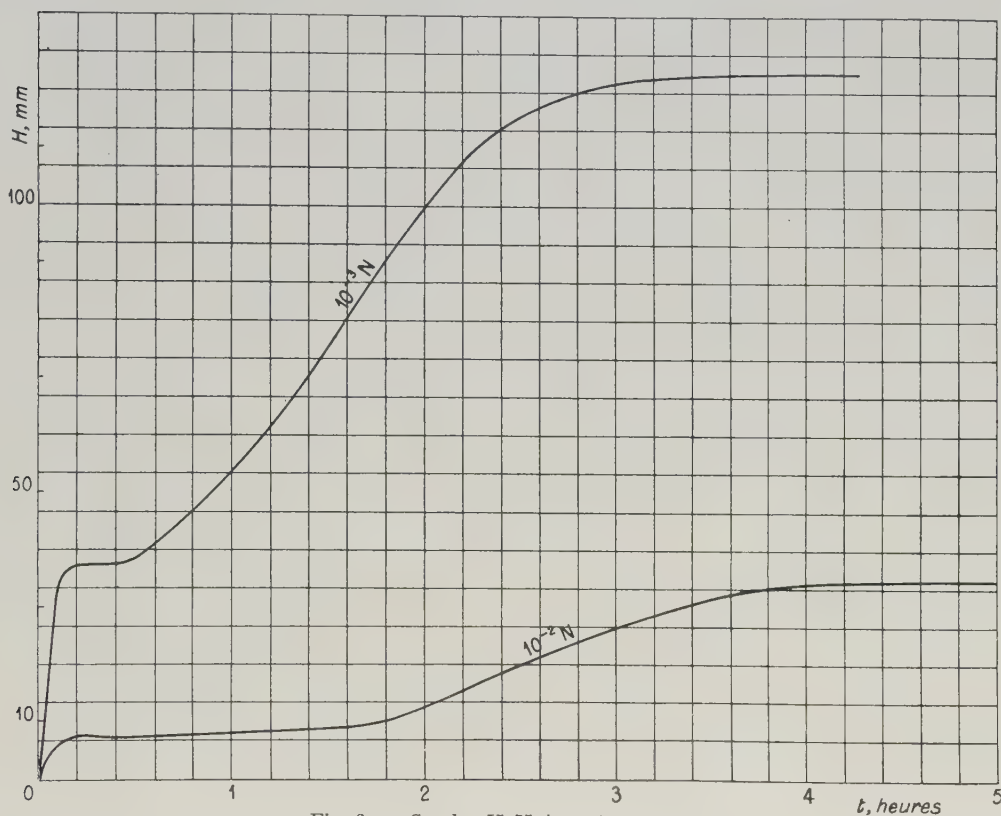


Fig. 6. — Courbes H_1 H_2 à tension constante

peut penser que les ions y sont tellement hydratés qu'ils ne peuvent plus traverser facilement la membrane. On observe alors seulement un passage d'ions H^+ de A en C ce qui modifie le flux d'électrosmose et nécessite une nouvelle dénivellation d'équilibre H_2 . La théorie de la solvation (M. E. DARMOIS) donne l'expression suivante pour la dénivellation d'équilibre :

$$H = A \cdot \frac{V}{R^2} \cdot N \eta (U_+ n_+ - U_- n_-),$$

les U étant les mobilités et les n les nombres d'hydratation des ions H^+ et Cl^- ; avec les hypothèses que nous venons d'exposer on aura donc successivement :

$$H_1 = K (U_+ n_+ - U_- n_-), \quad H_2 = K U_+ n_+,$$

K étant sensiblement constant dans l'expérience. On en déduit le rapport des nombres d'hydratation :

$$\frac{n_-}{n_+} = \frac{U_+}{U_-} \cdot \left(1 - \frac{H_1}{H_2}\right).$$

Pour une solution 0,01 N. ClH on a $H_1 = 8$ mm, $H_2 = 35$ mm; prenons pour les mobilités les nombres classiques :

$$U_{Cl-}/U_{H+} = 0,170/0,830 = 0,20;$$

on trouve :

$$\frac{n_{Cl-}}{n_{H+}} = 3,85,$$

ce qui correspond en gros à la valeur 4 généralement admise.

Cette explication serait valable pour une membrane dont les pores auraient un diamètre de l'ordre de celui des ions hydratés, en solution étendue; mais alors la formule citée ne s'applique plus : on peut comparer ce phénomène à l'écoulement « moléculaire » d'un gaz et la définition des mobilités n'a plus de sens; on ne peut pas non plus préciser la valeur de la concentration N dans la membrane, il faut la considérer comme à peu près constante en admettant qu'il y a rapidement saturation dans les pores. On peut concevoir le cas limite d'une membrane qui laisserait passer les ions d'un signe seulement mais, dans le cas général, il est raisonnable d'admettre que l'introduction d'une membrane, très peu poreuse, dans le circuit, modifie de façon appréciable les nombres de transport des ions. Dans notre expérience il passera évidemment un courant d'ions Cl^- , mais il sera très affaibli.

Nous basant sur cette hypothèse, et d'autre part sur la petitesse de l'ion H^+ , nous avons réalisé des « *Valves électrolytiques* ».

En voici un exemple : soient deux vases séparés par une membrane de cellophane (pores de l'ordre du millimicron); l'un contient de l'eau distillée, l'autre une solution d'acide chlorhydrique 10^{-2} N. Si l'on plonge la cathode dans l'eau pure, le courant est de 0,08 mA; si l'on y met l'anode, le courant se fixe à 0,40 mA, c'est-à-dire qu'il devient cinq fois plus grand. Nous sommes loin encore d'un redresseur parfait, mais le principe en est donné et je crois que par un choix convenable de la membrane (paroi très mince de paraffine) on pourra n'avoir qu'un courant d'ions H^+ à condition d'utiliser une tension assez élevée.

Deuxième point de vue.

Nous supposons que les dimensions des pores de la membrane sont assez grandes vis-à-vis de celles des ions hydratés (si l'on admet par exemple que le diamètre de ceux-ci n'excède pas le millimicron, celui des pores sera de 10 m μ au moins). C'est dans cette hypothèse que M. E. DARMOIS a établi sa formule; dans celle-ci N désigne la concentration de la solution dans la membrane, c'est l'évaluation de N qui va maintenant retenir notre attention.

Au début, lors de l'ascension, il n'y a pas de difficulté, c'est la concentration initiale; on atteint, dans ces conditions, l'équilibre H_1 . De l'eau arrive toujours à la cathode; il y a donc dans la membrane un reflux de la solution de C vers A; la concentration dans la membrane est sans aucun doute celle de la solution arrivant de C : N diminue. Nous avons vu, par ailleurs, que H augmentait d'abord, en même temps que l'hydratation des ions, avec la dilution; le niveau remonte donc à la cathode et cela, l'expérience ayant lieu à tension constante, jusqu'à ce que la concentration dans la membrane ait atteint une valeur telle que l'augmentation de

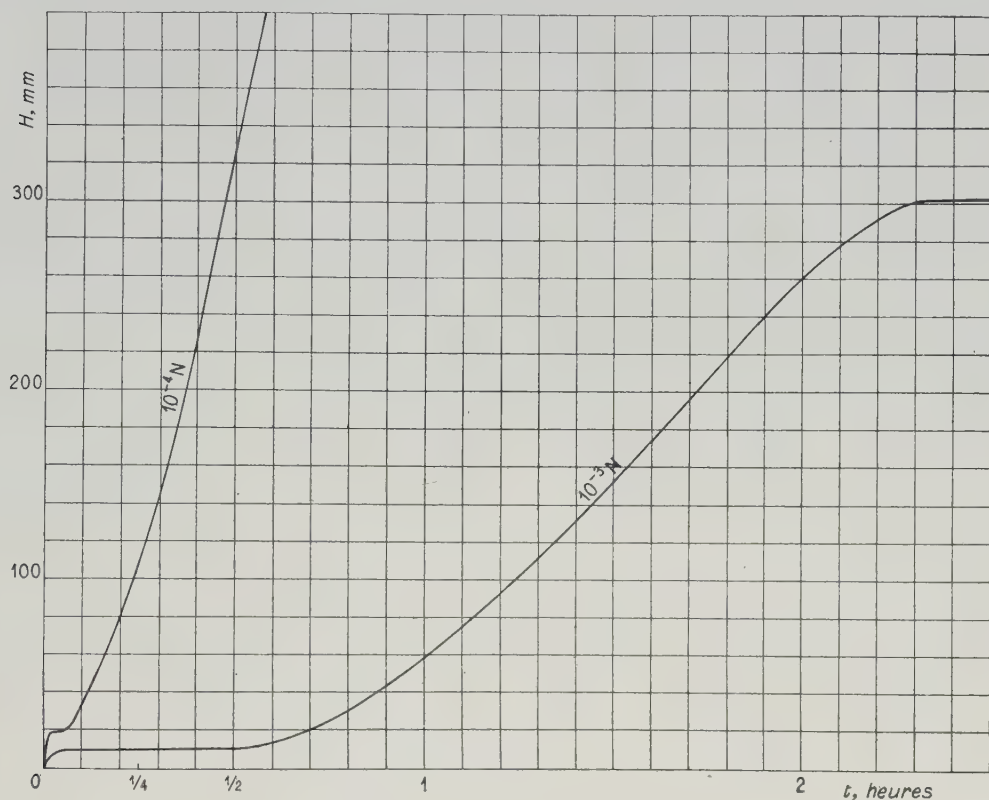


Fig. 7. — Courbes H_1 H_2 à courant constant

la résistance du circuit compense l'accroissement de l'hydratation; on a un deuxième palier H_2 . Mais la concentration diminue toujours et le niveau va peu à peu baisser, ce que l'expérience vérifie encore.

Nous sommes ainsi amenés à faire quelques remarques :

a) l'allure du phénomène dépend essentiellement de la concentration initiale : en effet, si celle-ci est faible (courant faible), correspondant déjà à une hydratation importante (grande dénivellation), on n'observera qu'un seul palier (H_1) dont la grandeur à tension constante sera fonction de la concentration. On voit sur nos courbes (fig. 6) que le palier correspondant à la solution $10^{-3} N$ est bien plus court que celui de la solution $10^{-2} N$; l'expérience montre que pour une solution $10^{-4} N$ il n'y a plus de « palier » du tout;

b) si l'on admet l'existence d'une hydratation limite on en vient à penser que, à courant constant, on ne pourra dépasser une certaine dénivellation caractéristique de l'électrolyte utilisé. H_2 serait ainsi indépendant de la concentration initiale.

L'expérience ne semble pas confirmer cette prévision : la *figure 7* représente l'allure du phénomène pour deux solutions de concentrations initiales 10^{-3} et 10^{-4} N. ClH, le courant étant maintenu constant, égal à 1 mA. La dénivellation est déjà énorme pour 10^{-3} N; pour 10^{-4} N, elle a franchi les limites de l'appareil. Dans toutes ces expériences nous nous sommes toujours assurés que les concentrations cathodiques étaient très faibles, inappréciables par l'alcalimétrie.

Sans tirer de conclusions relativement à la validité de notre hypothèse, il faut plutôt supposer, conformément à notre premier point de vue, que la concentration anodique joue un rôle.

Que devient le courant électrique dans tout ceci ?

Dans nos expériences, l'observation du courant nous a beaucoup appris et cette étude s'est avérée tellement importante que nous avons dû lui réserver le chapitre suivant qui se présente ainsi comme un assez long appendice de celui-ci.

SUR LE PASSAGE DU COURANT ÉLECTRIQUE DANS LES MEMBRANES POREUSES

LA DÉCOUVERTE DU PHÉNOMÈNE

Dans nos expériences pour avoir des dénivellations notables il faut utiliser des capillaires très fins et les tubes de verre étant toujours trop gros, nous avons été amenés à employer diverses membranes poreuses : verre fritté (Pyrex), collodions (Grabar). Nous pensions pouvoir considérer celles-ci comme formées par la juxtaposition d'un grand nombre de capillaires en parallèle, cette hypothèse n'avait jusqu'à présent jamais été mise en doute.

Nous avons bien remarqué depuis longtemps que dans une expérience suivie d'électroosmose, à tension constante, il était impossible de maintenir le courant constant : il diminue beaucoup, alors que les concentrations n'ont pas encore été sensiblement altérées. Nous avons émis l'hypothèse que des ions devaient se bloquer dans la membrane, réservant pour plus tard l'étude de ce phénomène.

Mais nous n'eûmes pas de répit : nous utilisions une membrane de verre fritté avec laquelle nous obtenions des dénivellations d'équilibre pouvant dépasser 10 cm ; or, en quelques jours, il devint impossible d'obtenir une dénivellation appréciable et le courant restait anormalement bas. Nous incriminâmes d'abord les solutions ; elles furent vérifiées ; et d'ailleurs on obtenait ce résultat extraordinaire que deux solutions, dont l'une était mille fois plus concentrée que l'autre (10^{-2} et 10^{-5} N. ClH), donnaient le même courant (0,06 mA sous 500 V). Les électrodes furent dépolarisées (800°), puis changées. Rien n'y fit : notre circuit faisait preuve d'une grande indépendance à l'égard de la loi d'Ohm ; c'est ainsi qu'avec une même solution (10^{-3} N. ClH) nous obtinmes sensiblement le même courant (2 mA) en appliquant successivement des tensions de 80, puis 500 volts.

Nous dûmes nous rendre à l'évidence ; il se passait quelque chose dans la membrane, là était tout le mystère. Une expérience « pour voir » fut décisive ; nous inversâmes la tension appliquée aux électrodes (500 V) : le courant qui était d'abord très faible (0,6 mA) se mit à croître très vite et, en trente secondes, atteignit 12 mA, c'est-à-dire qu'il devint vingt fois plus grand ; il diminua ensuite pour revenir à sa valeur initiale. Comment ne pas penser que nous avons assisté à un véritable déblocage des ions prisonniers de la membrane ! Nous avons ainsi été amenés à entreprendre une étude systématique du courant électrique à travers ces membranes.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET RÉSULTATS

Le principe de l'expérience est simple : on fait l'électrolyse d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration donnée, entre électrodes de platine, à travers une membrane poreuse; on applique une tension V maintenue constante grâce à un montage potentiométrique.

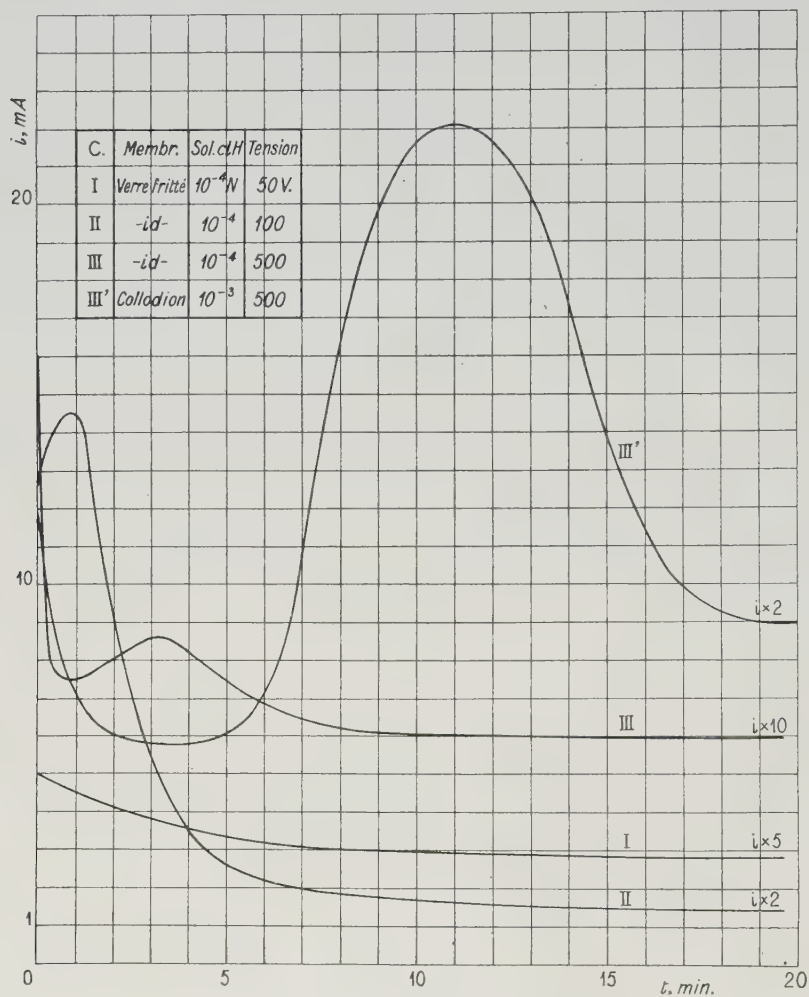


Fig. 8. — Courbes de « blocage »

Dans ces conditions, il se produit des transports d'eau (le niveau monte à la cathode); nous ne nous en occuperons pas; les dénivellations ont toujours été assez faibles pour que l'énergie ainsi mise en jeu reste négligeable.

Notons aussi que la température ne reste pas constante dans nos expériences; il y a un dégagement de chaleur notable dans la membrane à laquelle est pratiquement appliquée toute la différence de potentiel. Dans une étude plus précise il faudrait en tenir compte, mais notre but n'est pas de donner des

résultats numériques précis qui n'auraient de sens que pour une membrane, mais au contraire d'établir les lois générales du passage du courant à travers des membranes quelconques.

Dès le début des expériences nous avons été frappés par la complexité du phénomène : il est rare d'obtenir deux fois de suite la même variation du courant, nous verrons plus loin pourquoi. Néanmoins nous avons pu réduire tous nos résultats à un petit nombre de lois simples et qualitativement reproductibles.

Nous associerons presque toujours deux expériences : après avoir appliqué la tension $+ V$ aux électrodes, nous leur appliquerons la tension $- V$. C'est une technique très fructueuse qui nous a permis de préciser un peu le comportement des ions dans la membrane et d'établir une théorie qui rend bien compte des résultats expérimentaux. Ceux-ci sont donnés ci-dessous sous forme de courbes $i = f(t)$; ils sont le fruit d'un grand nombre d'expériences et, soigneusement choisis, rassemblent tous les cas qui se sont effectivement présentés.

La courbe de blocage (fig. 8) est simple; elle peut affecter trois formes distinctes :

a) simple décroissance (courbe I);

b) légère augmentation du courant qui diminue ensuite (courbe II);

c) décroissance initiale rapide puis croissance plus ou moins importante et à nouveau décroissance (courbes III et III bis);

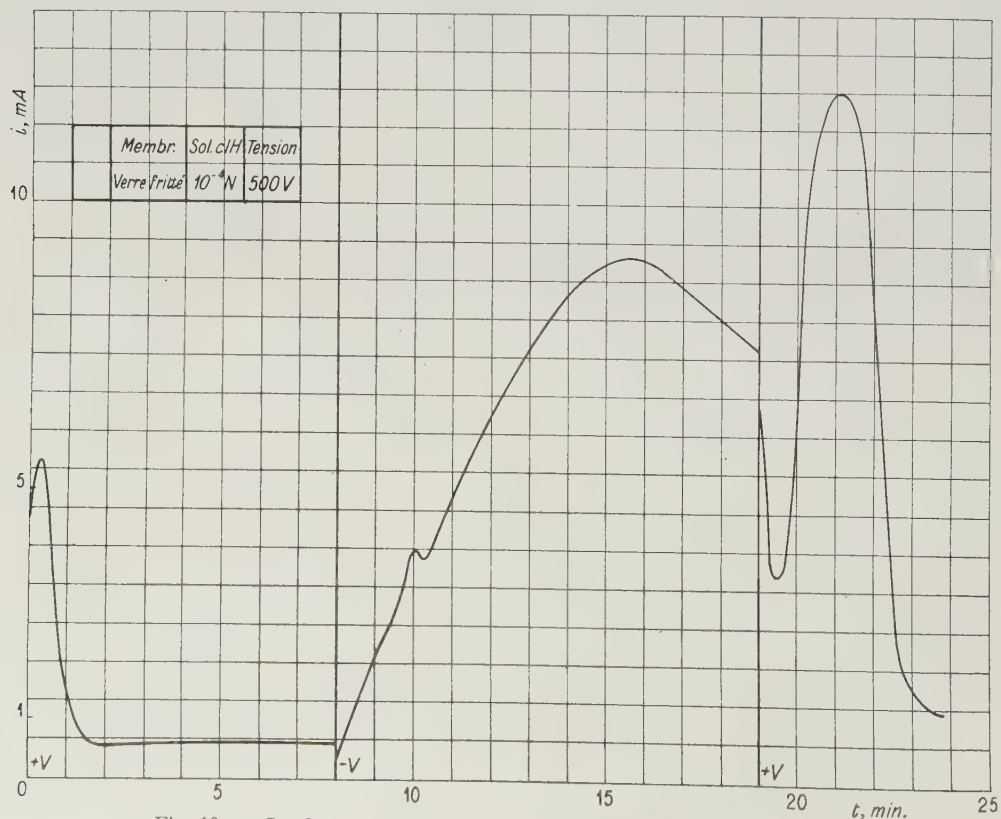
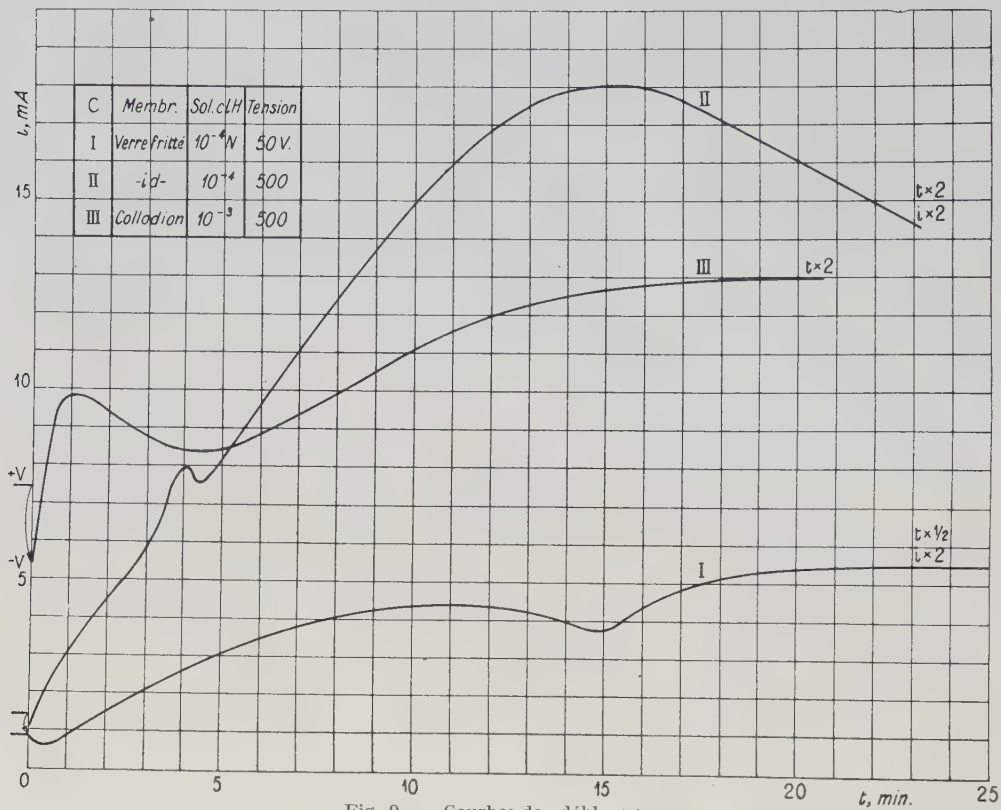
de toute façon on obtient finalement un courant constant qui est toujours inférieur au courant initial.

La courbe de déblocage (fig. 9) sur laquelle se greffe la courbe de « reblocage » est plus complexe; dans sa partie initiale elle peut présenter deux aspects : avec ou sans décroissance et se place très différemment par rapport à la courbe de blocage précédente (figurée sur le graphique) soit au-dessous, au-dessus ou dans son prolongement; en tous cas on a une valeur maximum du courant bien supérieure à celle qu'il avait au début; enfin la partie finale reproduit les diverses possibilités de la courbe de blocage.

Il est intéressant de prolonger ces expériences et, après avoir appliqué la tension $- V$, de revenir au sens primitif $+ V$. Que fait alors le courant ? En gros, il augmente toujours et atteint très vite de très grandes valeurs (plus de 15 mA pour un premier courant de blocage de 0,5 mA), puis il décroît; il y a ou non décroissance initiale selon le point de la courbe ($- V$) où l'on produit l'inversion. Nous avons résumé ces résultats en traçant une courbe (fig. 10) qui donne l'évolution complète du phénomène.

Notons enfin que, dans nos expériences, le courant peut être soit régulier, soit agité et ces deux allures fort différentes se produisent normalement dans les mêmes phases du phénomène. Les régions tumultueuses (oscillations, à-coups, petits sauts du courant, etc.) sont particulièrement intéressantes à observer; on a vraiment l'impression que les ions se débattent dans la membrane !

On peut se demander quels sont les facteurs susceptibles d'influencer l'évolution et la valeur finale du courant. Il faut retenir : la membrane (dimensions,



structure, nature), la solution (qui intervient par sa concentration) et, enfin, la tension appliquée. Celle-ci joue un rôle important : d'une manière générale les grandes variations de courant et les phases agitées n'apparaissent qu'avec les tensions élevées. Avec de faibles tensions, le courant est constant : pour 10 volts on ne note qu'un faible abaissement de celui-ci (+ V : de 0,030 à 0,028 mA; — V : de 0,035 à 0,027 mA); dès 20 volts on obtient la courbe générale avec cependant un courant initial (0,060 mA) en bon accord avec la loi d'Ohm; à 30 volts c'est déjà l'anarchie complète !

D'autre part, l'augmentation de la concentration a pour effet de décaler ces diverses manifestations vers les faibles tensions. C'est ainsi qu'avec une solution 10^{-2} N on a, dès 200 volts, d'extraordinaires oscillations désordonnées dont l'amplitude dépasse la moitié de la valeur moyenne du courant, alors qu'il faut une tension de 800 volts pour que le même phénomène apparaisse avec une concentration 10^{-3} normale.

Nous allons maintenant développer quelques idées qui nous permettront de mieux comprendre les phénomènes décrits ci-dessus dont quelques-uns sont pour le moins curieux.

HYPOTHÈSE DU « BLOCAGE » DES IONS

Que savons-nous sur la structure des membranes employées ? Très peu de choses malheureusement. Quand elles sont très poreuses on peut l'étudier directement à l'aide d'un microscope, mais dès qu'elle devient plus fine, on ne voit plus rien; le microscope électronique même est impuissant à nous faire voir la réalité. Or, nous employons des membranes dont le « diamètre moyen des pores » est de l'ordre de quelques millimicrons.

Des études faites, il ressort pourtant que les membranes de collodion, les mieux étudiées, ont une structure irrégulière; elles sont constituées par des agrégats de molécules dont la grosseur diminue avec la porosité de la membrane et qui en même temps s'ordonnent et semblent s'orienter; de sorte qu'on peut penser que les membranes très peu poreuses (qui sont d'ailleurs transparentes) ont une structure plus régulière.

On a l'habitude de se représenter les diaphragmes poreux comme une plaque qui serait percée de trous cylindriques de section constante, parallèles entre eux et perpendiculaires aux faces.

Nous n'avons pas cherché à approfondir la structure de nos membranes, mais, du peu que nous en savons, il nous a paru évident qu'il fallait retenir la proposition suivante :

— si certaines anfractuosités traversent complètement la membrane et constituent ce que l'on appelle les *pores* de celle-ci, il y en a d'autres qui, partant d'une face, n'arrivent pas à l'autre et constituent de véritables *culs-de-sac*.

De même que pour les pores on pourra sans doute parler d'un « diamètre moyen » des culs-de-sac, à cela près qu'il doit exister des prolongements de ceux-ci

qui pénètrent plus profondément la membrane, s'insinuant jusqu'entre ses molécules.

Que va-t-il se passer si, après avoir placé une telle membrane dans une solution électrolysable, nous créons entre ses faces une différence de potentiel V ?

Les ions, soumis à une certaine force, vont être en moyenne animés d'un mouvement de translation, les H^+ dans le sens du champ, les Cl^- dans le sens opposé. Or, ces ions sont hydratés; on peut même penser qu'en se déplaçant ils emmènent avec eux un assez grand nombre de molécules d'eau, de telle sorte que les « agrégats » ainsi constitués peuvent avoir des dimensions atteignant plusieurs millimicrons, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur des canaux de nos membranes.

Les ions engagés dans un pore pourront continuer leur chemin et constitueront un *courant permanent*. Au contraire, ceux qui se trouveront dans un cul-de-sac iront se coincer au fond de celui-ci pour n'en plus sortir; la solution restant

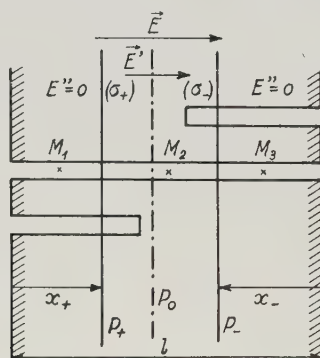


Fig. 11. — Image mécanique et électrique de la membrane

neutre à l'extérieur de la membrane, il correspond à ce blocage un *courant temporaire* que nous appellerons « courant de polarisation », car c'est bien une polarisation de la membrane qui vient de s'accomplir.

Une question s'était naturellement posée à nous au début de cette étude : lorsque l'on supprime la tension appliquée, la membrane se dépolarise-t-elle spontanément ? L'expérience consiste à court-circuiter la membrane (en éliminant la f.c.e.m. de polarisation des électrodes) sur un milliampèremètre sensible. Nous avons pu conclure qu'aux faibles tensions il y avait dépolarisation presque complète mais, pour les tensions élevées, on ne récupère qu'une fraction insignifiante des charges bloquées.

A l'équilibre de blocage on a donc une plage positive et une plage négative dont les charges sont égales en valeur absolue. La membrane est neutre au total; mais elle est polarisée car, en général, il n'y a pas de raisons pour que les deux nuages d'ions neutralisent leurs effets.

Cherchant à schématiser le phénomène, nous donnerons de la membrane l'*image électrique* suivante : nous considérerons chaque plage comme équivalente à un plan qui porterait toute la charge bloquée; on se rendra compte que cette

assimilation est toujours acceptable, au moins en première approximation. A chaque instant, nous représenterons l'état de blocage de la membrane par deux plans P_+ et P_- caractérisés par leur charge [ou leur densité superficielle $\sigma(t)$] et leur position [distances $x \pm(t)$ des $P_{\pm}$ aux faces extrêmes correspondantes] (*fig. 11*).

Les positions d'équilibre de ces deux plans peuvent être très variables suivant la membrane utilisée, la tension appliquée et aussi la concentration de la solution.

Lorsque nous appliquons la tension $+V$, les plans $P_{\pm}$ partent des faces extrêmes avec une charge qui croît puis vont se fixer avec une charge constante dans une certaine position d'équilibre; il peut arriver qu'ils se croisent pour une position P_0 (l'indice zéro indique bien qu'alors la charge totale des deux plans confondus est nulle).

Si l'on inverse la tension, les ions sont sollicités par un champ qui tend à les faire ressortir de leur piège; ils se déplacent ainsi; cela se manifeste statistiquement par une translation des plans $P_{\pm}$ qui se déplacent en sens contraire, à charge décroissante, puis disparaissent aux faces. Mais en même temps un nouveau blocage s'est amorcé dans les mêmes canaux et de nouveaux plans s'enfoncent dans la membrane.

ÉTUDE DU COURANT ÉLECTRIQUE

Qu'en résulte-t-il pour le courant? Il est essentiel de le considérer comme formé par la superposition de deux courants :

- le courant normal, permanent;
- le courant de polarisation, temporaire,

ces deux courants étant eux-mêmes fort variables, ce que nous allons montrer à la lumière de ce qui précède.

ÉTUDE DU COURANT PERMANENT

Blocage.

Soit l'état de polarisation au temps t représenté sur la *figure 11*.

Les charges bloquées créent en M_1 ou M_2 un champ électrostatique, dont la valeur est :

$$E'' = \sigma (\Omega_+ - \Omega_-),$$

en désignant par $\Omega_{\pm}$ l'angle solide sous lequel on voit le plan $P_{\pm}$ du point M ; or $\Omega_+ \neq \Omega_- \neq 2\pi$, donc $E'' \neq 0$; au contraire en M_2 , on a un champ $E' = 4\pi\sigma$.

La tension appliquée se répartira sur l de telle sorte que le champ électrique résultant soit le même dans toutes les sections de la membrane, le courant ayant même intensité tout le long du circuit. On écrira :

$$E_1 = E_2 + E' = E_3 = E.$$

On a :

$$V = \int_0^l E(x) dx = El - 4\pi\sigma(l-d),$$

en posant :

$$x_+ + x_- = d,$$

d'où l'expression du champ :

$$E = \frac{1}{l} [V + 4\pi\sigma(l-d)].$$

D'autre part le courant est obtenu de la façon habituelle et, en désignant par $U_{\pm}$ les mobilités (sur lesquelles nous ne ferons aucune hypothèse), on a :

$$i = Sne \cdot (U_+ + U_-) \cdot E,$$

d'où :

$$i = \frac{S}{l} \cdot ne \cdot (U_+ + U_-) \cdot [V + 4\pi\sigma \cdot (l-d)],$$

au temps :

$$t = 0, \quad d = 0, \quad \sigma = 0 \quad \text{et} \quad i = i_0,$$

donc :

$$i = \frac{i_0}{V} \cdot [V + 4\pi\sigma(l-d)],$$

pour une membrane et une solution données, $d = f(V, t)$ et $\sigma = g(V, t)$. En prenant pour σ la forme approchée : $4\pi\sigma = a(V) \cdot d$, on a l'allure de la courbe (ABC); i croît de i_0 à $i_1 = i_0(1 + 2\pi l\sigma/V)$, maximum atteint pour $d = \frac{l}{2}$, puis décroît jusqu'à i_0 pour $d = l$, qui correspond à l'instant où les deux plans $P_{\pm}$ se croisent en P_0 . Bien souvent le blocage est terminé avant cette position. Cependant il peut arriver que les $P_{\pm}$ aillent se fixer au delà de P_0 ; montrons ce que devient i dans ce cas. En faisant le calcul, on retrouve la même formule pour i . Lorsque d croît depuis l jusqu'à D position, correspondant à l'équilibre de blocage, σ continue à croître jusqu'à une certaine valeur Σ qui correspond à la saturation; dans ces conditions i décroît depuis i_0 jusqu'à une valeur i_b qu'il conserve ensuite (CDE). La *figure 13* donne les trois allures possibles de la courbe de blocage suivant la position d'équilibre des plans $P_{\pm}$.

Déblocage.

Nous étudierons de la même façon le courant de déblocage, mais il faut faire très attention quant aux hypothèses à faire sur les déplacements des deux plans $P_{\pm}$: ce sont les derniers ions bloqués qui partiront les premiers (il pourra

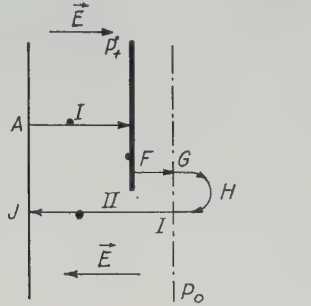


Fig. 12. — Schéma du blocage et du déblocage

même arriver que des ions profondément coincés restent emprisonnés par le flux de reblocage).

De ce fait, les plans $P_{\pm}$ s'enfonceront d'abord davantage dans la membrane et, toujours à charge décroissante, pourront se croiser en P_0 , ils atteindront une position extrême, se recroiseront et iront disparaître aux faces d'entrée (fig. 12).

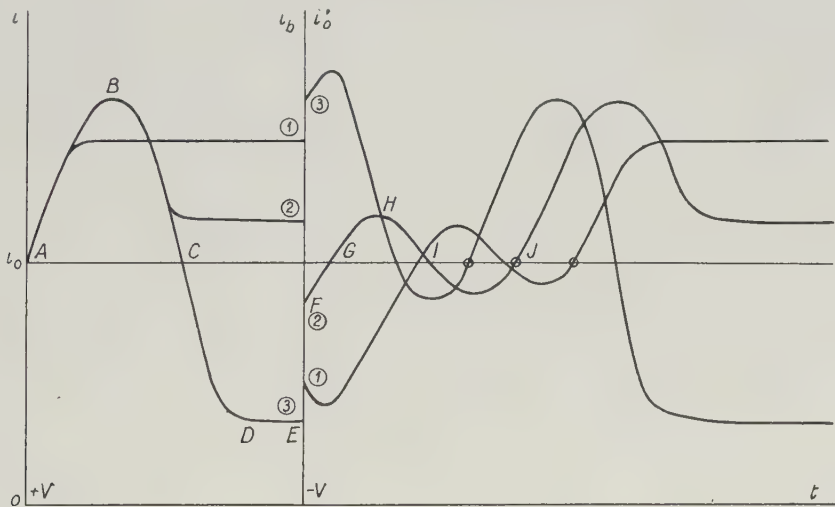


Fig. 13. — Courbes théoriques du courant permanent (blocage-déblocage)

Le courant est donné par la formule :

$$i = i_0/V [V - 4\pi\sigma(l - d)].$$

Initialement, lors de l'inversion de la tension, $i = i'_0$ qui peut être inférieur ou supérieur à i_0 , suivant le cas envisagé : dans les deux premiers cas ($i_b > i_0$) on aura $i'_0 < i_b$, tandis que dans le troisième cas de blocage ($i_b < i_0$) $i'_0 > i_b$, les

valeurs de i_b et de i' étant d'ailleurs symétriques par rapport à i_0 . Puis σ décroissant et d croissant, i croît; $i = i_0$ en P_0 ; sur l'aller-retour GHI, i croît de i_0 jusqu'à une certaine valeur très inférieure à i , puis redécroît; enfin de I à J i passe par un minimum. Il vaudrait i_0 en J si le reblocage n'était pas commencé; en fait les deux phases s'enchaînent et on terminera la « courbe de déblocage » en rapportant à partir du point J la première courbe de blocage (fig. 13).

Notons que les extrema relatifs à cette petite oscillation sont réduits du fait de l'affaiblissement des charges bloquées; il est remarquable qu'ils subsistent néanmoins sur nos courbes expérimentales. Au contraire le maximum de blocage est très accusé, et cela ne surprend pas si l'on songe aux valeurs énormes que peut prendre le champ électrostatique de polarisation. Enfin, on voit comment il peut ou non y avoir décroissance initiale du courant, lors de l'inversion de la tension.

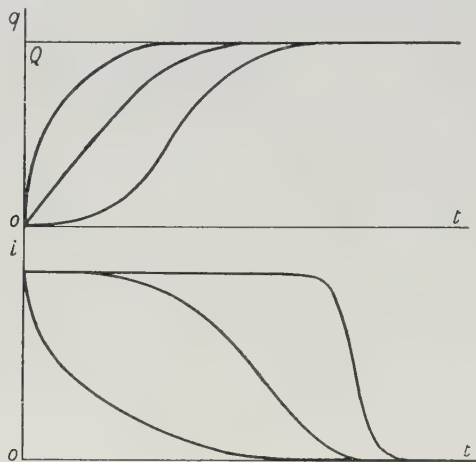


Fig. 14. — Courbes donnant l'allure de la charge et du courant de polarisation

ÉTUDE DU COURANT DE POLARISATION

Après ce que nous venons de voir, il y a peu de choses à dire à son sujet mais, il ne faut pas l'oublier, il peut être plus important que le courant permanent; il cesse lorsque l'on atteint l'équilibre de blocage.

Pour la plupart des membranes, il est raisonnable d'admettre que la charge q bloquée croît avec le temps, comme l'indique la figure 14. On en déduit l'allure de la variation du courant de polarisation qui est $i = \frac{dq}{dt}$ (fig. 14).

Nous nous astreindrons à ne pas en donner d'expression mathématique.

Lors du déblocage, q varie en sens contraire mais i reste de même sens que le courant permanent, étant donné l'inversion des électrodes. Notons encore qu'il ne faut pas chercher à trop préciser l'allure de ce courant au voisinage du point J qui correspond à une phase tumultueuse pendant laquelle l'embouchure des culs-de-sac est parcourue par deux courants d'ions (déblocage finissant et reblocage commençant).

Le *courant réellement observé* résultera à chaque instant de la superposition des deux courants que nous venons d'étudier.

On tracera facilement la courbe $i = f(t)$ en portant les deux courbes sur le même graphique et ajoutant les ordonnées aux points correspondants. Ce tracé nécessite une nouvelle hypothèse relative à l'importance respective des deux courants composants : celle-ci peut être formulée en précisant la structure de la membrane (rapport du nombre de pores au nombre de culs-de-sac, profondeur moyenne de ceux-ci, etc).

Conclusion.

On obtient ainsi très facilement l'allure de toutes les courbes trouvées expérimentalement et ceci est certainement en faveur de l'hypothèse du « blocage » des ions dans les membranes, étant donné la simplicité du schéma que nous en avons donné.

Cependant, il ne faut pas chercher une expression mathématique plus précise de i : les membranes sont de structure trop irrégulière pour que les calculs aient un sens et, en tous cas, les fonctions admises n'auraient qu'une valeur de schéma, n'ayant même pas le mérite d'être utiles pratiquement, car elles ne seraient valables que pour une membrane donnée. Il est plus simple, lorsque l'on veut utiliser une membrane stable, d'établir une fois pour toutes sa caractéristique : $i = f(t)$.

Bien que nous croyons avoir résolu le problème, du moins dans ses grandes lignes, nous devons reconnaître que l'emploi d'une membrane ultrafiltrante dans un circuit électrolytique reste extrêmement délicat. Il arrive fréquemment que des ions soient bloqués profondément dans la membrane ; il se peut que, déshydratés, ils s'insèrent dans la matière même de celle-ci et résistent à l'application de tensions élevées ; la membrane ne laisse plus alors passer qu'un courant extrêmement faible et devient inutilisable.

Quoi qu'il en soit, qu'on ne parle plus de « membrane, c'est-à-dire un grand nombre de capillaires en parallèle », cela est faux !

CRITIQUE ET RÉFUTATION DE LA THÉORIE D'HELMHOLTZ

RETOUR SUR LES EXPÉRIENCES DE LA PREMIÈRE PÉRIODE

Je laisse à l'écart les expériences diverses et curieuses qui ne firent qu'imposer le phénomène d'osmose électrique.

Les premières lois quantitatives furent établies par WIEDEMANN et par QUINCKE; elles sont relatives aux caractéristiques mécaniques (formes et dimensions du milieu poreux) et électriques (courant, tension appliquée). On mesura soit le débit d'électroosmose, soit la dénivellation d'équilibre.

WIEDEMANN employa exclusivement des diaphragmes poreux, mais il précisa toujours le courant électrique qui les traversait; cette intuition que le courant était dans la membrane la réalité électrique la plus tangible, lui permit de se soustraire au phénomène de polarisation dont j'ai parlé au chapitre précédent. D'autre part, on peut considérer l'argile humide comme assez stable mécaniquement pour accepter finalement ses résultats qui sont résumés ci-dessous.

Le flux électroosmotique (masse d'eau traversant la paroi poreuse par unité de temps) est :

1° indépendant de l'épaisseur et de la surface du diaphragme (WIEDEMANN faisait varier la surface du vase d'argile en le recouvrant d'un vernis et son épaisseur en le grattant : cela est assez grossier);

2° proportionnel au courant, pour une solution et un diaphragme donnés.

La pression électroosmotique (dénivellation d'équilibre) est :

1° proportionnelle à l'épaisseur de la paroi poreuse et inversement proportionnelle à sa surface;

2° proportionnelle à l'intensité du courant;

3° à peu près proportionnelle à la résistivité de la solution, cette dernière loi ne fut qu'approchée du fait, précisément, du blocage des ions dans le milieu poreux.

QUINCKE élimina la mauvaise définition de l'expérience en utilisant des tubes capillaires en verre; une difficulté nouvelle apparut : pour avoir des déplacements

appréciables de la solution il fallut employer des tensions élevées (machine électrostatique, batterie de Jarres). La dénivellation d'équilibre est :

1° proportionnelle à la tension appliquée; cela n'est pas, au fond, un résultat nouveau, la résistance du circuit étant constante;

2° inversement proportionnelle au carré du rayon du capillaire : ce résultat a depuis été vérifié par un assez grand nombre de physiciens.

Enfin QUINCKE fut le premier à introduire quelques considérations chimiques, montrant que la nature de la solution et aussi celle de la paroi influèrent sur l'osmose électrique.

LA THÉORIE D'HELMHOLTZ ET L'EXPÉRIENCE : CARACTÈRE HYPOTHÉTIQUE DE LA DOUBLE COUCHE

Les premiers expérimentateurs en s'attachant aux facteurs mécaniques et électriques avaient débrouillé le phénomène; on voulut l'expliquer et pour cela il fallut faire des hypothèses. QUINCKE fut le premier à invoquer la « double couche » et l'osmose électrique apparut ainsi comme un fait nouveau à l'appui du vaste édifice qu'était déjà la f.e.m. de contact; cela ne pouvait que satisfaire HELMHOLTZ qui développa la théorie exposée plus haut. Celle-ci rend compte de l'expérience, mais elle introduit une entité nouvelle : le potentiel $\Delta\varphi$ de la double couche. Quelle est la nécessité expérimentale de celui-ci ?

A ma connaissance, dans le cas d'un contact isolant-conducteur de deuxième espèce, celui qui nous occupe, on n'introduit le potentiel de la double couche que dans ces deux phénomènes : l'osmose électrique et la f.e.m. de filtration. A première vue, ceux-ci apparaissent comme « réciproques » l'un de l'autre; en fait, cela se borne au domaine qualitatif. La théorie d'Helmholtz donne les expressions suivantes pour la pression électrosmotique P_1 (potentiel appliqué E_1) et la f.e.m. de filtration E_2 (pression appliquée P_2) :

$$P_1 = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{E_1}{R^2} \varepsilon \Delta\varphi, \quad E_2 = \frac{P_2}{2\pi\eta l} \varepsilon \Delta\varphi,$$

les notations étant celles utilisées précédemment.

Il existe donc entre la pression électrosmotique et le potentiel de filtration une relation indépendante de $\varepsilon \Delta\varphi$, soit :

$$\frac{E_1}{P_1} \cdot \frac{E_2}{P_2} = \frac{R^2}{4\eta l} = \text{Constante},$$

et, fait important, cette relation correspond à l'expérience. QUINCKE a montré que, toutes choses égales d'ailleurs, P_1 reste proportionnel à E_2 lorsque l'on fait varier la concentration de la solution.

La théorie est donc, là encore, cohérente, mais en aucun cas le potentiel de la double couche n'est apparu comme une donnée de l'expérience, il conserve son caractère hypothétique.

CRITIQUE DES EXPÉRIENCES POSTÉRIEURES : LA THÉORIE N'EST QU'ACCEPTABLE

On voit l'enchaînement : les physiciens s'attachent au terme $\Delta\phi$ et celui-ci fait intervenir à la fois la nature chimique de la solution et celle de la membrane. On cherche à déterminer sa valeur pour le plus grand nombre possible de substances et on laisse complètement à l'arrière-plan le phénomène essentiel qui est l'électrolyse.

Les expériences développées dans cet esprit vont-elles nous imposer la conception d'HELMHOLTZ, c'est-à-dire nous obliger à considérer la double couche électrisée comme une réalité physique et non plus seulement comme une hypothèse satisfaisante ?

En prenant connaissance des travaux de J. PERRIN, GYEMANT et quelques autres, j'ai trouvé dans ce sens un seul résultat positif : il arrive qu'une même solution donne avec deux diaphragmes de nature différente des déplacements en sens contraire : le tableau suivant résume les cas observés en donnant le signe de l'électrisation de la paroi :

MEMBRANES \ SOLUTIONS	EAU DISTILLÉE	ClH	ClNa	Cl ² Ca	Cl ³ Al
Collodion	—	—	—	—	—
Kaolin	—	—	—	—	+
Fe ² O ³	+	+	+	+	+
CrCl ³		+			

Ce fait, s'il est fondé, suffira à imposer un facteur tenant compte à la fois de la solution et de la membrane.

Etant donné l'importance théorique de la question, il faut y regarder de plus près et j'ai été ainsi amené à entreprendre une étude critique de ces expériences. Voici les conclusions que j'en ai tirées :

La membrane surtout est en cause :

a) elle peut ne pas être stable mécaniquement (c'est-à-dire se modifier en cours d'expérience : se tasser ou, au contraire, gonfler); ne pas être isoporeuse (c'est-à-dire présenter une grande dispersion dans le diamètre de ses pores); et, enfin, ne pas être reproductible avec quelque assurance. Or, c'est un fait expérimentalement établi que la valeur du rayon du capillaire entre aussi bien dans l'expression de la dénivellation d'équilibre $\left(H = K \frac{V}{R^2}\right)$ que dans celle du débit électroosmotique ($M = KVR^2$); si donc R n'est pas constant en cours d'expérience ou ne reste pas le même d'une expérience à l'autre, les résultats ne peuvent être comparés entre eux et n'ont quantitativement aucun sens.

Hélas ! les parois qui furent utilisées présentaient tous les défauts énumérés ci-dessus. Pour convaincre le lecteur, voici comment J. PERRIN décrit la

fabrication de ses diaphragmes : « Sur un tampon mince et lâche de coton de verre dont l'action osmotique sera négligeable on verse la bouillie obtenue en délayant dans le liquide la substance étudiée, d'abord réduite en poudre, puis bien lavée et purgée d'air. Il se forme ainsi un bouchon poreux dont on achève le tassement en y faisant passer de nouvelles portions de liquide aspirées au travers par la succion d'une trompe. »

J'ai montré au chapitre précédent à quel point l'emploi d'une membrane poreuse est délicat en électrolyse et, pour ma part, je n'oserais entreprendre une étude sur le passage du courant électrique dans de tels « bouchons ». J'ajoute, sans commentaire, que les expériences furent faites à tension constante;

b) existe-t-il une substance solide rigoureusement insoluble dans l'eau ? Ce n'est en tous cas certainement pas le cas pour le carbonate de calcium ni même pour le carbonate de baryum ou le chlorure de chrome, autant de substances employées par les physiciens de cette période pour la fabrication des diaphragmes. Ces expérimentateurs sont toujours guidés par le désir de déterminer $\Delta\phi$ pour le plus grand nombre possible de substances et ils passent volontiers sur la bonne définition de leurs expériences. Cela est impardonnable de la part d'un physicien qui a, par ailleurs, reconnu le rôle essentiel que jouaient en électroosmose les premières traces d'ions passant en solution;

c) mais surtout, la membrane est-elle inactive chimiquement ?

On ne peut passer en revue toutes les substances employées; je citerai seulement ce corps extraordinaire qu'est le chlorure de chrome et qui a fait faire le plus grand nombre d'erreurs aux expérimentateurs. Il en existe une variété pratiquement insoluble (sesquichlorure vert) mais elle conserve son activité chimique. Citons ce fait, reconnu plus tard par J. PERRIN, que des solutions de nitrates et de chlorates d'argent ou de thallium y deviennent acides; d'ailleurs une solution basique imbibant un bouchon de chlorure de chrome devient faiblement acide au bout d'une heure et le flux d'électroosmose change de sens suivant le moment où l'on fait l'expérience !

Il résulte de tout ceci qu'on ne peut attacher un grand prix aux résultats, même en ce qui concerne le sens du déplacement.

Ajoutons enfin que, dans le but d'étudier l'influence que pouvaient avoir certains ions (polyvalents surtout) sur l'électrisation de la paroi solide, la solution a souvent été compliquée au départ par l'addition de divers électrolytes; on avait par exemple :

— membrane : CrCl_3 ; solution : $10^{-3} \text{ N. NO}_3\text{H} + 10^{-2} \text{ M. SO}_4\text{Cd}$;

— membrane : Al_2O_3 ; solution : $10^{-3} \text{ — ClH} + 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ — FeCy}_6\text{K}_4$.

L'électrolyse d'un mélange d'électrolytes n'est pas tellement simple et d'ailleurs on ne peut même plus toujours recenser avec quelque certitude les ions présents dans la solution : honnêtement, on n'y comprend plus rien du tout.

VISCONTINI reprit ces expériences et après avoir vérifié, à son tour, les lois de Wiedemann et Quincke, il s'attacha encore à déterminer l'influence spécifique des divers ions sur l'électrisation de l'interface. Mais il utilisa, au lieu de

diaphragmes, des tubes fins en verre et il prit de grandes précautions de propreté (tubes lavés sous pression, eau bidistillée, etc.); de plus il évita tout mélange d'électrolytes et pour chacun d'eux fit varier systématiquement la concentration.

Ses expériences sont certainement bien supérieures et les résultats obtenus précisent ceux donnés par J. PERRIN; il montra par exemple que les ions H^+ et OH^- ne jouent aucun rôle particulier. Il semble d'autre part que l'auteur ait remarqué un maximum pour H vers les grandes dilutions. Malheureusement, les tensions utilisées étant faibles (125 V au maximum), les dénivellations d'équilibre étaient toujours extrêmement petites, de l'ordre de quelques centièmes de millimètre.

J'ai trouvé dans la thèse de VISCONTINI une expérience qui, à première vue, semble probante : avec deux tubes de mêmes dimensions mais de nature différente, les dénivellations d'équilibre bien que de même sens, sont nettement différentes :

VERRE	DIAMÈTRE	EAU BIDISTILLÉE	Sol. NaOH 10^{-4} N
I	120 μ	$H = 1\,900\ \mu$	2 250
II	120	860	1 150

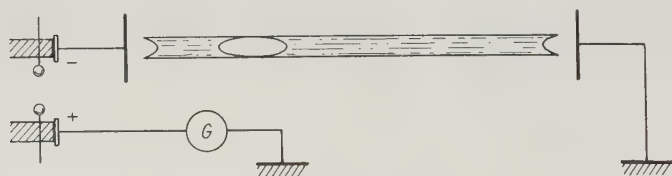


Fig. 15. — Expérience d'ELISSAFOFF

Mais on ne précise pas la nature des verres; il ne faut pas oublier qu'ils sont formés de silicates et ceux-ci sont toujours assez actifs en milieu alcalin ou même simplement aqueux; des ions passent en solution et ils diffèrent avec le verre utilisé. D'autre part, l'adsorption, bien qu'égale pour l'anion et le cation (FREUNDLICH, 1912), doit jouer un grand rôle : elle varie avec la nature de la paroi et d'autre part résiste au lavage.

Par ailleurs VISCONTINI écrit : « Au cours de toutes ces expériences il se produit une électrolyse dont les produits peuvent faire varier la composition de la solution et le débit de l'osmose électrique; éliminer cette électrolyse paraissait si difficile que, jusque-là, on avait simplement cherché à diminuer son influence en opérant rapidement sur des solutions peu concentrées. Cependant ELISSAFOFF s'attela à ce problème qu'il résolut de la manière suivante : il plaçait un tube cylindrique capillaire, rempli de la solution à étudier, entre les deux plateaux d'un condensateur relié à une machine électrostatique d'un potentiel suffisamment élevé pour produire leur décharge par étincelles à travers la solution du capillaire. Il mesurait le débit de l'osmose électrique en suivant le déplacement d'une bulle d'air enfermée au milieu de la solution. » (Fig. 15.)

Ceci nous parut particulièrement important et nous entreprîmes l'étude du Mémoire cité : il semble que VISCONTINI l'ait mal interprété. Le travail d'ELISSAFOFF est extrêmement intéressant, mais l'électrolyse n'est nullement éliminée. Il apparaît que le champ électrique dans la solution n'est grand que dans la partie périphérique du ménisque qui est très mince et qui peut s'étendre très loin, si le tube est bien propre : c'est là que se produit l'osmose électrique. La solution ainsi véhiculée se rassemble à l'autre extrémité du tube, d'où cette « bulle » très particulière; mais l'étincelle ne jaillit qu'entre les ménisques extrêmes de la solution et les armatures métalliques.

Cette expérience s'interprète très bien dans notre conception, l'ion hydraté circule dans cette couche superficielle; mais la surface étant grande vis-à-vis du volume, il suffira d'une très faible dissociation de la paroi pour modifier la répartition de l'eau entre les ions et provoquer même l'inversion du débit.

Au total toutes ces expériences n'apportent rien de bien décisif en ce qui concerne la double couche, on a cherché à la mesurer beaucoup plus qu'à prouver expérimentalement son existence et, en fin de compte, la théorie d'Helmholtz n'est encore qu'acceptable.

L'ANCIENNE THÉORIE NE PERMET PAS D'EXPLIQUER NOS EXPÉRIENCES

Nous avons vu que quelques critiques sérieuses ont déjà été exprimées :

— critiques de « bon sens » exprimées par Mac BAIN qui trouve que vraiment une couche quasi mono-ionique (il fit le calcul) est un sac bien faible pour entraîner toute la masse liquide;

— critiques expérimentales de SWYNGEDAUF;

— critiques de principe de M. E. DARMOIS.

Nous y ajouterons modestement les nôtres et nous remarquerons enfin que les diverses expériences que nous avons développées au chapitre premier sont absolument incompréhensibles si l'on s'en tient à l'ancienne conception.

Nous nous sommes au contraire élevés peu à peu à l'idée qu'aucune hypothèse supplémentaire n'est nécessaire et qu'on peut très bien expliquer les différentes manifestations électroosmotiques en considérant seulement le mécanisme de l'électrolyse tel que nous le connaissons aujourd'hui, c'est-à-dire compte tenu de la solvation des ions. Au total l'électroosmose n'apparaît que comme une manifestation normale de phénomènes connus.

Conclusion.

Dans ces conditions, une théorie qui n'est pas imposée par l'expérience et qui de plus ne rend aucun compte d'un assez grand nombre de résultats n'a aucune raison d'être conservée.

Beaucoup de théories subirent ainsi le sort que je crois pouvoir infliger aujourd'hui à celle-ci. Mais certaines d'entre elles furent fructueuses et ouvrirent

des voies nouvelles aux chercheurs. Celle-ci ne l'a pas été; elle est à l'origine d'une multitude d'erreurs expérimentales.

Que l'on ne pense pas que je me sois permis de douter des qualités scientifiques des physiciens dont il a été question dans ce chapitre. J'ai seulement voulu montrer comment ils furent, à leur insu, dirigés dans une impasse parce qu'ils s'inclinèrent *a priori* devant la conception du grand savant que fut HELMHOLTZ.

Nous avons vu comment dans l'histoire de l'osmose électrique quatre périodes s'enchaînèrent; c'est là une loi d'évolution que je crois retrouver dans l'étude de nombreux phénomènes et, pour ma part, j'en tirerai avec quelque profit la conclusion suivante :

— « Lorsque l'on veut entreprendre un travail, il faut s'assurer des bases solides et surtout réviser constamment les propositions les plus respectées à la lumière toujours renouvelée de la connaissance que nous avons des choses. »

C'est une idée chère à M. le Professeur E. DARMOIS, qu'il veuille bien trouver ici l'expression de la gratitude que je lui garde d'avoir su me le faire comprendre.

CHAPITRE IV

BASES D'UNE BONNE ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'OSMOSE ÉLECTRIQUE

I. — BONNE DÉFINITION DES EXPÉRIENCES

Point de vue.

La nature chimique de la paroi ne joue aucun rôle : la membrane n'est là que pour réduire le reflux hydrodynamique et elle doit être considérée comme s'intégrant au vase : elle ne doit pas du tout participer à l'expérience; la solution seule est en cause.

Les membranes.

Pour rester ainsi neutre, une membrane doit être insoluble, surtout ne pas donner d'ions, et rigoureusement inactive chimiquement. De plus, elle doit être stable (et à l'occasion facilement reproductible), bien définie et enfin isoporeuse pour se prêter au calcul. Une membrane ayant ces qualités est encore sujette à la polarisation électrique et les grandes variations de résistance qui en résultent ne peuvent être évitées avec les membranes ordinaires.

Les membranes suivantes sont bonnes :

1° les membranes naturelles, animales (vessie de porc soigneusement purifiée par une longue ébullition dans l'alcool), végétales et toutes parois de cellulose (« cellophane » et matières plastiques diverses);

2° les membranes de collodion qui, à la suite des travaux de M. GRABAR, ont atteint un haut degré de perfection : pour tous renseignements, nous renvoyons à son livre (« l'Ultrafiltration fractionnée », Hermann 1943). Grâce à la bienveillance de l'auteur qui nous a permis de travailler dans son laboratoire de l'Institut Pasteur, nous possédons une collection de membranes dont les diamètres moyens des pores sont de 9,2, 12,4, 15,0, 16,7 $m\mu$, avec une dispersion pour chaque groupe inférieure à 0,5 $m\mu$;

3° les membranes de verre fritté, obtenues par agglomération à chaud de fines poudres de verre. Nous avons utilisé les filtres Pyrex. Ces membranes sont

extrêmement pratiques, mais elles présentent une assez grande dispersion de pores et du fait de leur épaisseur un blocage très important; celui-ci peut quelquefois être tenace : une de nos membranes resta ainsi pendant plusieurs semaines bourrée d'ions cuivre qui la coloraient en vert sur une face seulement;

4° nouvelles membranes impolarisables.

A la suite d'observations faites avec un filtre fendu, j'ai conçu un procédé capable de donner des membranes de structure très fine et ne donnant aucune prise au blocage. Pour cela, on empile des lamelles couvre-objet de microscope, bien propres, taillées en bandes de 5 à 10 mm de largeur et enrobées tout autour de piscéine; il serait encore préférable de les faire souder dans un tube en verre.

Les solutions.

Innombrables difficultés attachées à l'emploi de solutions très diluées. Certaines maisons fournissent des produits très suffisamment purs. Mais le grave problème est celui de l'eau distillée. Nous avons fait nos expériences avec l'eau distillée du laboratoire; celle-ci, conservée dans des pots de Pyrex, devient alcaline en un mois. Nous avons commencé à monter l'appareil très perfectionné mis au point par LAFOURCADE (D.E.S. 1935) dans le but d'obtenir de l'eau très pure (conductivité : $0,5 \cdot 10^{-6}$ mhos).

Le gaz carbonique de l'air demeure le principal ennemi et, au delà de 10^{-5} M, on peut avoir des doutes quant à la bonne définition d'une solution.

On peut employer d'autres solvants — tous les liquides ionisants en général — mais il faut faire attention aux réactions possibles sur l'électrolyte.

Les sources d'électricité.

On a vu à quel point il était difficile de maintenir le courant constant dans une expérience d'électroosmose et les amplitudes considérables qu'il fallait alors donner aux variations de tension. Le secteur (110 V) et les accumulateurs (80 V) se sont vite révélés insuffisants et nous avons dû construire un générateur H.T. (*fig. 5*) : c'est un redresseur électronique donnant jusqu'à 1 200 volts et débitant 0,5 A sous 500 volts. Le montage en est classique : transformateur H.T. à prise médiane; deux valves 5Z3, plaques réunies dans chaque lampe, chauffage réglable en série; filtre en π avec deux condensateurs à huile de 8μ F (2 500 V); dispositif de sécurité à la sortie. L'étude du courant obtenu à l'oscillographe cathodique ne révèle qu'une très faible ondulation.

Les électrodes.

Nous avons toujours employé des électrodes de platine; avec celles-ci les produits de l'électrolyse sont libérés : à la cathode abondant dégagement gazeux d'hydrogène, à l'anode dégagement de chlore qui de plus sature fortement la solution anodique.

Cela présente des inconvénients qui, avec les nouveaux appareils, ne sont plus acceptables. Nous emploierons des électrodes en argent à formation naturelle décrites par BABOROWSKY : on les obtient en électrolysant dans les deux sens ClH dilué (5-10 mA); l'argent est plusieurs fois recouvert d'une couche de chlorure qui est ensuite réduit par l'hydrogène. La capacité superficielle des électrodes est ainsi augmentée et elles résistent bien au passage du courant; enfin, les dégagements gazeux sont complètement supprimés.

II. — CHOIX DES MANIFESTATIONS ÉLECTROOSMOTIQUES

1° Expériences dynamiques : le flux électroosmotique.

On détermine la vitesse du flux électroosmotique; pour cela on utilise un tube fin, rigoureusement horizontal, en communication avec l'un des compartiments, par ailleurs complètement clos, et on mesure la vitesse de progression du ménisque qui limite la solution dans le tube. Une très faible inclinaison de celui-ci fausse complètement les résultats et l'expérience n'est pas bonne.

On peut encore déterminer le débit électroosmotique en utilisant un simple déversoir. J'ai fait l'expérience; on peut même prévoir un enregistrement graphique.

2° Expériences dynamo-statiques : la dénivellation d'équilibre.

C'est l'expérience qui a été constamment utilisée; elle consiste à attendre qu'une dénivellation d'équilibre soit atteinte. C'est de beaucoup la plus commode : aucun réglage n'est nécessaire, le tube d'ascension peut ne pas être rigoureusement vertical. Mais il faut utiliser des compartiments assez grands de façon que, du fait du reflux hydrodynamique, la concentration ne varie pas dans la membrane.

Après longue discussion j'ai établi un projet d'appareil. Il est symétrique par rapport aux électrodes; celles-ci évitent tout dégagement gazeux; la membrane en silice pure frittée est soudée dans l'appareil. On peut facilement remplir et vidanger les deux compartiments et laver la membrane (*fig. 16*).

3° Expériences statiques : « la pression électroosmotique ».

Une expérience « statique » serait évidemment idéale. Nous y sommes presque arrivés en employant un nouveau montage qui utilise un appareil à suppressions. L'expérience consiste à mettre le tube d'ascension (cathodique par exemple) en communication avec une enceinte où règne une pression $p_0 + \Delta p$ (p_0 : pression atmosphérique), d'ailleurs réglable à l'aide de deux robinets (par entrée ou sortie de mercure), la valeur de Δp étant lue sur un manomètre à eau.

On fait passer un courant électrique donné et, en observant le ménisque à l'aide d'un viseur muni d'un oculaire micrométrique, on règle Δp de telle sorte que le niveau qui était initialement en équilibre hydrostatique reste immobile. Il

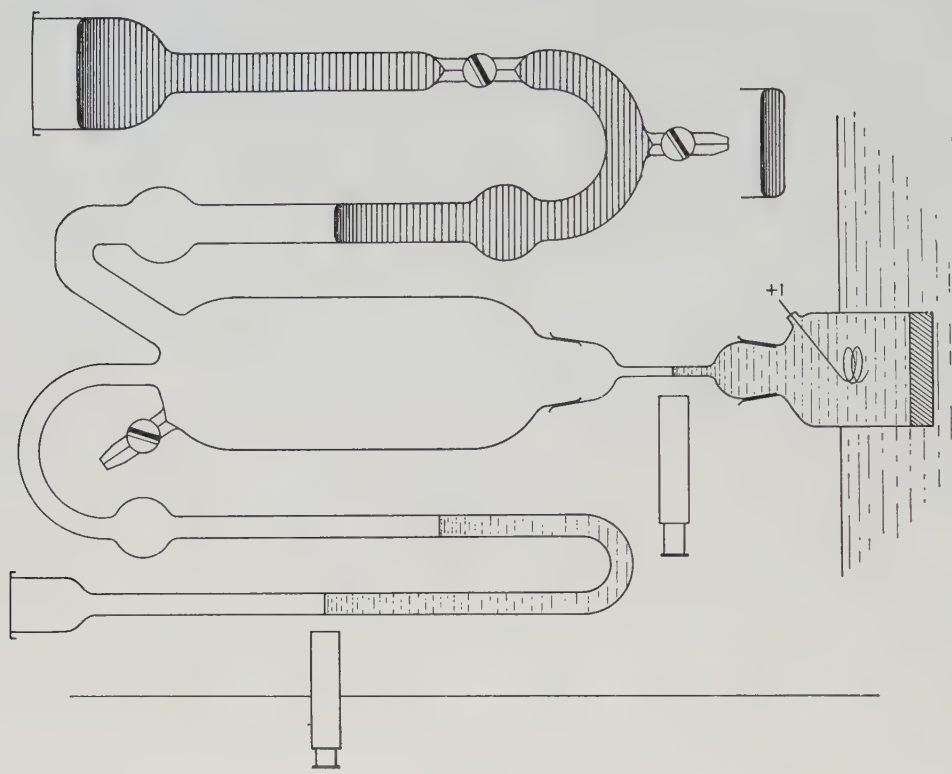


Fig. 16. — Nouvel appareil pour l'étude des dénivellations d'équilibre

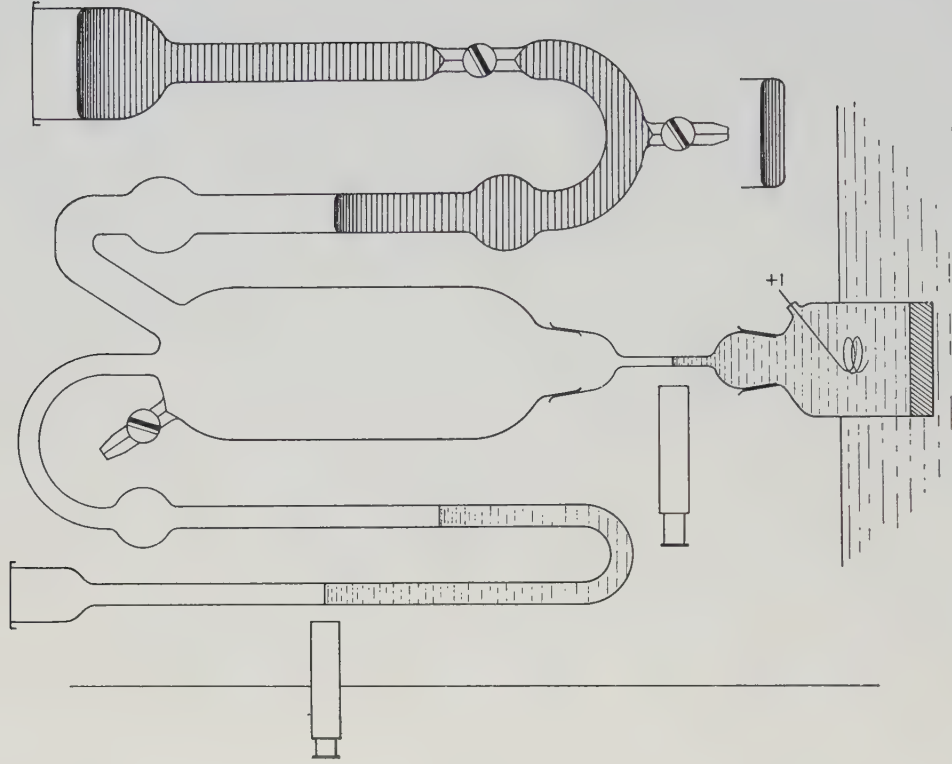


Fig. 17. — Nouvel appareil à surpression

suffit alors de lire la valeur de Δp pour avoir du même coup l'expression de la dénivellation d'équilibre $H = \frac{\Delta p}{\mu g}$ qui aurait été atteinte au bout d'une heure peut-être, sans cet artifice. La manipulation est rapide (une ou deux minutes) et la définition de l'expérience est parfaite.

J'ai construit cet appareil; les résultats étaient bons mais on peut espérer beaucoup mieux car mon montage était très dispersé et je devais employer d'assez longs tuyaux de caoutchouc. J'ai fait les plans d'un nouvel appareil qui réduira considérablement l'inertie dans la transmission des pressions et permettra de lire celles-ci avec précision (*fig. 17*). On peut attendre beaucoup de ce montage. En employant deux telles cellules plongeant dans un même réservoir (ce qui est toujours le principe de l'expérience de M. E. DARMOIS), on peut espérer en appliquant des Δp_c et Δp_A convenables (en général différentes, positives ou négatives) obtenir des courants électriques dont les composantes i_+ et i_- seraient fixées à volonté et ainsi manipuler les ions à notre guise.

Conclusion.

Les quelques résultats numériques qui ont été donnés dans ce Mémoire ne sont qu'approchés, mais ils ont surtout servi à décrire des phénomènes qui eux sont bien établis et toujours reproductibles. Nous avons pas à pas débrouillé la question « osmose électrique » : maintenant le terrain est prêt, tant sur le plan expérimental que simplement technique, et on peut espérer obtenir d'excellents résultats quantitatifs. Nous allons voir, au chapitre suivant, ce qu'il faut en penser du point de vue théorique.

CHAPITRE V

THÉORIE ÉLÉMENTAIRE DE L'OSMOSE ÉLECTRIQUE VÉRIFICATIONS EXPÉRIMENTALES ET QUELQUES PERSPECTIVES NOUVELLES

HYPOTHÈSES ET CONSIDÉRATIONS PRÉLIMINAIRES

La théorie que nous allons exposer est élémentaire : nous n'avons fait intervenir aucune considération thermodynamique.

D'autre part, nous bornant aux solutions diluées, nous avons négligé les actions électriques qui existent entre les ions; en solution concentrée il faut en tenir compte : c'est un problème difficile qui a été abordé par divers physiciens et notamment par DEBYE et HUCKEL qui ont étudié statistiquement la structure du nuage ionique.

Enfin, nous attribuons une certaine individualité à l'ion hydraté, considérant qu'une partie importante de son eau d'hydratation lui est liée de façon permanente.

Nous ferons encore l'hypothèse suivante : les dimensions des pores de nos membranes, bien que faibles, sont grandes par rapport à celles des ions hydratés; dans ces conditions, on peut :

a) appliquer la loi de Poiseuille relative à l'écoulement capillaire de la solution dans son ensemble;

b) appliquer la formule de Stokes aux ions hydratés circulant dans un capillaire.

Cette dernière conception impose une nouvelle restriction; il ne faut pas utiliser des tensions trop élevées. Il résulte en effet des travaux de WIEN (1927) que la conductivité n'est plus indépendante de la valeur du champ lorsque celui-ci devient suffisamment intense (10^5 V-cm⁻¹); elle croît avec celui-ci et tend vers une limite qui semble être égale à la conductivité de la solution pour une dilution infinie.

CALCUL DE LA DÉNIVELLATION D'ÉQUILIBRE A TENSION CONSTANTE

Nous allons considérer le cas simple où les compartiments anodique et cathodique communiquent par un seul tube cylindrique, horizontal, de longueur l et de section $S = \pi R^2$. Le calcul s'appliquera d'ailleurs immédiatement à un diaphragme poreux à condition de le considérer comme formé par la juxtaposition de tubes identiques au précédent.

Soit V la tension appliquée aux extrémités du tube et H la dénivellation existant à l'instant t entre les surfaces libres de la solution dans les deux compartiments.

Nous avons supposé que la solution pouvait être considérée comme formée par la réunion de l'eau libre et de l'eau liée aux ions de l'un et l'autre signe. On peut de ce fait considérer le flux liquide traversant le capillaire comme formé par la superposition de trois courants différents :

1° du fait de la dénivellation H , les molécules d'eau libre sont animées d'un mouvement d'ensemble de vitesse $v_H = f(H)$; d'où un premier débit d'eau Φ_0 , de C en A par exemple si l'on suppose que le niveau a monté à la cathode;

2° le débit correspondant au passage des anions de C en A, soit Φ_- ;

3° le débit correspondant au passage des cations de A en C, soit Φ_+ .

Il faut noter qu'anions et cations sont en mouvement dans un milieu lui-même en mouvement (la vitesse d'entraînement étant v_H de C en A) et que, de ce fait, leurs vitesses réelles $v_{\pm}$ sont modifiées. Si l'on désigne par $E = \frac{V}{l}$ le champ électrique uniforme existant dans le capillaire et par $U_{\pm}$ les mobilités habituelles (dans une solution au repos), on a :

$$v_+ = -v_H + U_+ \cdot \frac{V}{l}, \quad v_- = v_H + U_- \cdot \frac{V}{l},$$

les v étant comptées positivement dans leur sens naturel. Ce sont ces vitesses absolues qui interviennent dans le calcul du courant; soit n la concentration, supposée constante, dans le capillaire (nombre d'ions d'un signe par cm^3 de solution). En une seconde il arrive à la cathode $v_+ \cdot S n$ cations et à l'anode $v_- \cdot S n$ anions. On a donc l'expression des débits d'eau d'hydratation :

$$\Phi_+ = S v_0 n n_+ \left(-v_H + U_+ \frac{V}{l} \right);$$

$$\Phi_- = S v_0 n n_- \left(v_H + U_- \frac{V}{l} \right).$$

les $n_{\pm}$ étant les nombres d'hydratation des deux ions et v_0 le volume moyen occupé par une molécule d'eau. On sait par ailleurs exprimer Φ_0 en fonction de v_H ; par hypothèse Φ_0 est le débit d'eau libre dans le capillaire :

$$\Phi_0 = v_H S \cdot [1 - n v_0 (n_+ + n_-)].$$

On atteindra une dénivellation d'équilibre H lorsque la somme algébrique des trois flux élémentaires sera nulle, ce qui s'écrit avec les sens adoptés :

$$\Phi_0 = \Phi_+ - \Phi_-,$$

ou, en remplaçant et après simplification :

$$v_H = v_0 n \frac{V}{l} (U_+ n_+ - U_- n_-);$$

v_H est donné en fonction de $P = H \mu g$ par la formule de Poiseuille :

$$v_H = \frac{PR^2}{8\eta l};$$

cela suppose que le mouvement hydrodynamique n'est pas modifié par la présence des ions : c'est la seule hypothèse nouvelle introduite dans le calcul. On obtient finalement :

$$(I) \quad \boxed{P = 8 v_0 \frac{V}{R^2} \eta n (U_+ n_+ - U_- n_-)}.$$

Nous retrouvons la formule établie par M. E. DARMOIS. Comme celle d'Helmholtz elle rend compte de l'expérience. Le calcul a été fait pour un tube cylindrique mais il s'applique sans modifications à une membrane poreuse idéale; en effet si N désigne le nombre de pores de celle-ci, Φ_0 et S seront multipliés par N qui disparaît dans la formule, v_H restant inchangé. Conformément aux résultats de WIEDEMANN, l'épaisseur et la surface du diaphragme sont sans influence sur la dénivellation d'équilibre; on retrouve également la loi en $\frac{V}{R^2}$ établie par QUINCKE.

Conséquences.

Dans cette formule, les $U_{\pm}$ et les $n_{\pm}$ sont des fonctions, d'ailleurs inconnues, de la concentration n , caractéristiques de chaque ion. Les mobilités tendent vers une limite pour une dilution infinie; à la suite d'expériences récentes, on pense qu'il en est de même des nombres d'hydratation. Cela se conçoit : à une certaine distance de l'ion le champ devient trop faible pour fixer les molécules d'eau avec quelque stabilité.

On peut donc penser qu'en solution très diluée ($U_+ n_+ - U_- n_-$) sera indépendant de la concentration; dans ces conditions on aura avec une même membrane et à tension constante :

$$H = kn,$$

ou, si l'on se reporte à la *figure 4*, la partie descendante de la courbe $H = f\left(L \frac{1}{n}\right)$ devra être assimilable à une branche d'hyperbole asymptote aux axes. J'ai d'ailleurs essayé de vérifier directement cette proportionnalité jusqu'aux concentrations 10^{-5} N : l'accord n'est pas très loin.

QUELQUES CONSIDÉRATIONS SUR L'HYDRATATION DES IONS

Il existe une relation très simple entre les mobilités et les nombres d'hydratation. L'ion est soumis de la part du champ à la force $F = e E$ et, en régime permanent, il est animé d'une vitesse v telle que cette force soit alors équilibrée par la résistance du milieu $R = 6 \pi \eta r v$; la mobilité étant définie par $v = U E$ il vient :

$$U = \frac{e}{6 \pi \eta r},$$

r étant le rayon de l'ion ou, dans notre conception, celui du globule « ion + eau d'hydratation »; si l'on désigne par r_0 le rayon de la molécule d'eau, on a, en négligeant le volume propre de l'ion :

$$r_{\pm} = r_0 n_{\pm}^{\frac{1}{3}}$$

et finalement :

$$U_{\pm} = \frac{e}{6 \pi \eta r_0} n_{\pm}^{-\frac{1}{3}};$$

connaissant les mobilités, cherchons quelles valeurs on serait ainsi amené à attribuer aux nombres d'hydratation.

Le facteur $\mu = \frac{e}{6 \pi \eta r_0}$ est constant, en prenant :

$$e = 4,602 \cdot 10^{-20} \text{ uem};$$

$$2 r_0 = 3 \cdot 10^{-8} \text{ em},$$

il vient :

$$\mu = 0,565 \cdot 10^{-13};$$

pour une solution diluée, $\eta = 0,01$ (eau pure, 20°) et :

$$\frac{\mu}{\eta} = 0,565 \cdot 10^{-11}.$$

Dans le cas d'une solution infiniment diluée d'acide chlorhydrique, on a :

$$U_{cl-} = 0,679 \cdot 10^{-11} \text{ (uem)}, \quad U_{H+} = 3,26 \cdot 10^{-11} \text{ (uem)};$$

le calcul donne alors :

$$\begin{aligned}n_{\text{Cl}^-} &= 0,6; \\ n_{\text{H}^+} &= 0,005.\end{aligned}$$

Le résultat est déconcertant. Pour l'expliquer, on se contente généralement de dire que l'eau d'hydratation « ne frotte pas » sur l'eau libre. Je pense plutôt qu'il existe autour de l'ion un gradient de vitesse (le calcul est théoriquement possible) et que l'on passe ainsi sans discontinuité de l'eau complètement liée à l'eau complètement libre. Dans cette conception, on comprend pourquoi la formule de Stokes a fourni des résultats dénués de sens pour les nombres d'hydratation : en fait, l'ion se déplace à peu près seul à la vitesse $v_{\pm}$ que donne le courant, mais dans un milieu lui-même en mouvement, la vitesse d'une molécule « d'eau liée » diminuant quand on s'éloigne de l'ion depuis $v_{\pm}$ pour les plus proches jusqu'à zéro où l'on atteint alors l'eau libre.

L'application de la formule de Stokes revient à postuler qu'on peut considérer une sphère « équivalente » qui se déplacerait dans un milieu au repos. Le calcul permet d'évaluer son rayon; il est en général légèrement supérieur à celui de l'ion mais quelquefois aussi un peu inférieur (le calcul précédent donne pour Cl^- 1,25 Å alors que le rayon de l'ion cristallin est de 1,80 Å); cela se conçoit car les forces de frottement doivent être très diminuées, du fait que chaque molécule « liée » a une vitesse peu différente de celles qui l'entourent immédiatement.

L'ion hydraté semble donc avoir une structure un peu moins simple que celle du schéma rigide qu'on en donne d'habitude. Il y perd certainement beaucoup de son individualité.

NOUVELLE FORME DE L'ÉQUATION : ÉLECTROOSMOSE À COURANT CONSTANT

J'ai montré à maintes reprises que seul le courant a un sens à l'intérieur de la membrane et il est naturel de chercher une relation entre H et i qui ne fasse pas intervenir le potentiel appliqué. On conserve les hypothèses précédentes et, en employant les mêmes notations, on a successivement :

$$\begin{aligned}v_+ &= \frac{i_+}{Sne}, & \Phi_+ &= U_+ Sn n_+ v_0 = \frac{v_0}{e} n_+ i_+; \\ v_- &= \frac{i_-}{Sne}, & \Phi_- &= U_- Sn n_- v_0 = \frac{v_0}{e} n_- i_-, \end{aligned}$$

à l'équilibre :

$$\Phi_0 = \Phi_+ - \Phi_-;$$

en exprimant Φ_0 comme plus haut et en introduisant les nombres de transport dans le capillaire $t'_+ = \frac{i_+}{i}$, $t'_- = \frac{i_-}{i}$, il vient :

$$v_H S [i - nv_0 (n_+ + n_-)] = \frac{v_0}{e} i (t'_+ n_+ - t'_- n_-);$$

ce sont ces nombres de transport qui déterminent le flux d'électroosmose; ils ne sont pas directement accessibles à l'expérience mais on peut les exprimer en fonction des nombres de transports habituels t_+ t_- d'une solution au repos et ceux-ci sont bien connus. On a en effet, E désignant le champ électrique :

$$t'_+ = \frac{v_+}{v_+ + v_-} = \frac{-v_H + U_+ \cdot E}{E(U_+ + U_-)} ;$$

$$t'_- = \frac{v_-}{v_+ + v_-} = \frac{v_H + U_- \cdot E}{E(U_+ + U_-)} .$$

Les $U_{\pm}$ sont, comme précédemment, les mobilités habituelles; elles sont exprimables à l'aide des $t_{\pm}$:

$$t'_+ = t_+ - \frac{v_H}{E(U_+ + U_-)} , \quad t'_- = t_- + \frac{v_H}{E(U_+ + U_-)} .$$

On a donc :

$$i(t'_+ n_+ - t'_- n_-) = i(t_+ n_+ - t_- n_-) - \frac{v_H}{E \cdot (U_+ + U_-)} \cdot (n_+ + n_-) i ;$$

comme $i = S(U_+ + U_-) E n e$ le second terme se réduit à $v_H S n v_0 (n_+ + n_-)$ et l'équation se simplifie :

$$v_H S = \frac{v_0}{e} i (t_+ n_+ - t_- n_-) ,$$

d'où, en appliquant encore la loi de Poiseuille :

$$(II) \quad \boxed{P = \frac{8 v_0}{\pi e} \frac{l}{R^4} \eta i (t_+ n_+ - t_- n_-)} .$$

On peut appliquer cette équation à une membrane comprenant par exemple N pores : Φ_0 et i sont multipliés par N, la dénivellation d'équilibre reste inchangée et si l'on désigne par i le courant électrique total la formule s'applique sans modifications.

On a souvent remarqué que les produits $U_{\pm} n_{\pm}$ jouaient un rôle important dans cette théorie : on peut les réintroduire dans la formule, puisque $t_{\pm} = \frac{U_{\pm}}{U_+ + U_-}$, on a pour la dénivellation d'équilibre :

$$H = \frac{8 v_0}{\pi e} \cdot \frac{l}{R^4} \cdot \frac{\eta}{\mu g} \cdot i \cdot \frac{U_+ n_+ - U_- n_-}{U_+ + U_-} .$$

La loi en $\frac{V}{R^2}$ est bien vérifiée ainsi que l'indépendance de H relativement à l et S : en effet, on peut réintroduire V dans l'équation en considérant la « résistance » de la membrane qui est proportionnelle à $\frac{l}{R^2} \cdot \frac{1}{n(U_+ + U_-)}$; c'est une vérification.

Toutes ces formules sont effectivement calculables. De plus, elles sont utilisables avec des membranes quelconques. Le blocage des ions ne peut plus être considéré comme une difficulté insurmontable et on peut espérer avoir de bons résultats quantitatifs.

OU L'ON OBTIENT DES VALEURS ABSOLUES POUR LES NOMBRES D'HYDRATATION

Pour une membrane et une solution données on a tout simplement :

$$H = Ki.$$

La vérification expérimentale en est excellente; les courbes ci-dessous ont été obtenues avec une membrane de verre fritté pour des solutions d'acide chlorhydrique 10^{-2} et 10^{-3} normales (*fig. 18*).

On en déduit les valeurs en uem C.G.S. :

$$K_1 = 10 \cdot 10^2, \quad K_2 = 53 \cdot 10^2,$$

c'est-à-dire à un facteur constant près les valeurs des $(t_+ n_+ - t_- n_-)$ pour les deux solutions.

Je vais montrer qu'on peut ainsi obtenir des résultats intéressants concernant les nombres d'hydratation. La formule (II) s'écrit :

$$H = Ai (t_+ n_+ - t_- n_-),$$

le coefficient A a été déterminé dans les conditions mêmes de l'expérience, en mesurant la vitesse du reflux hydrodynamique en l'absence de tout champ électrique. On a :

$$V = \frac{\Phi_0}{S} = \frac{\pi R^4 H \mu g}{8 \eta l} \cdot \frac{l}{S},$$

S étant ici la section du tube d'ascension.

La *figure 19* représente la dénivellation H en fonction du temps; on en déduit la vitesse $V = \frac{dH}{dt}$ et le rapport $\frac{V}{H}$ à différents instants :

t	3	10	20	30 mn
V	2,585	1,455	0,900	0,420
$\frac{V}{H}$	0,129	0,112	0,124	0,105

Les unités sont arbitraires; pour avoir les valeurs en C.G.S. il faut multiplier $\frac{V}{H}$ H par $1/120$. Le rapport $\lambda = \frac{V}{H}$ est sensiblement constant, conformément à la loi de Poiseuille qui se trouve ainsi vérifiée pour une membrane de verre fritté. On a :

$$\lambda = 0,117 \frac{1}{120} = 0,98 \cdot 10^{-3},$$

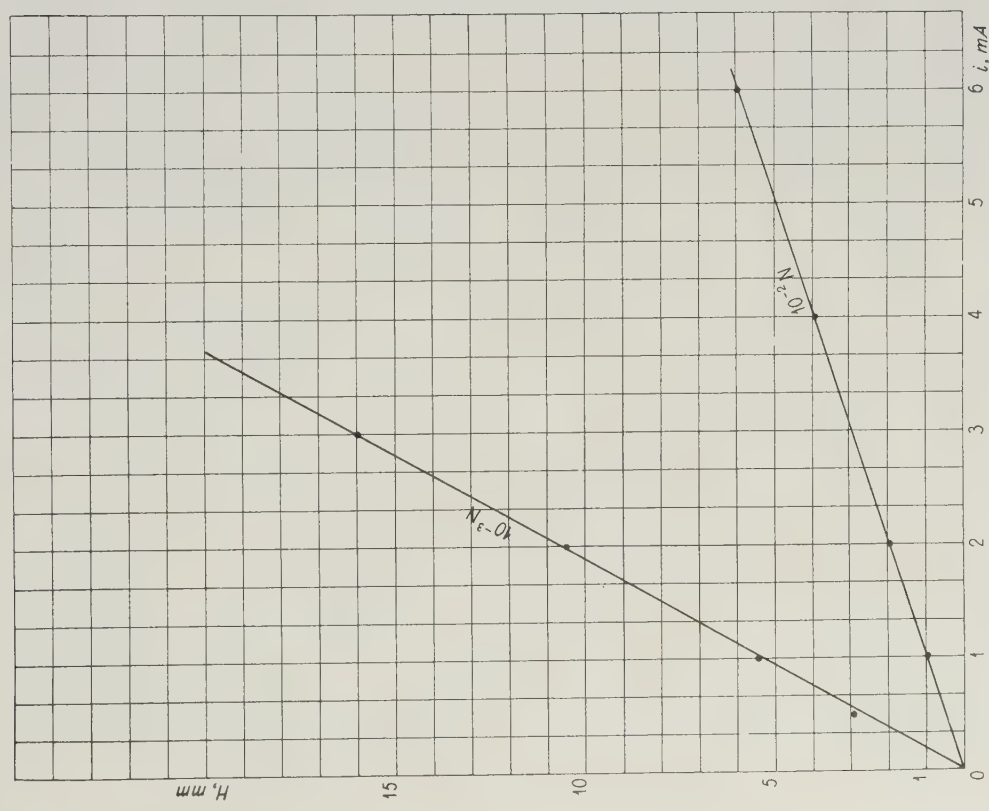


Fig. 18. — Courbes $H = Ki$

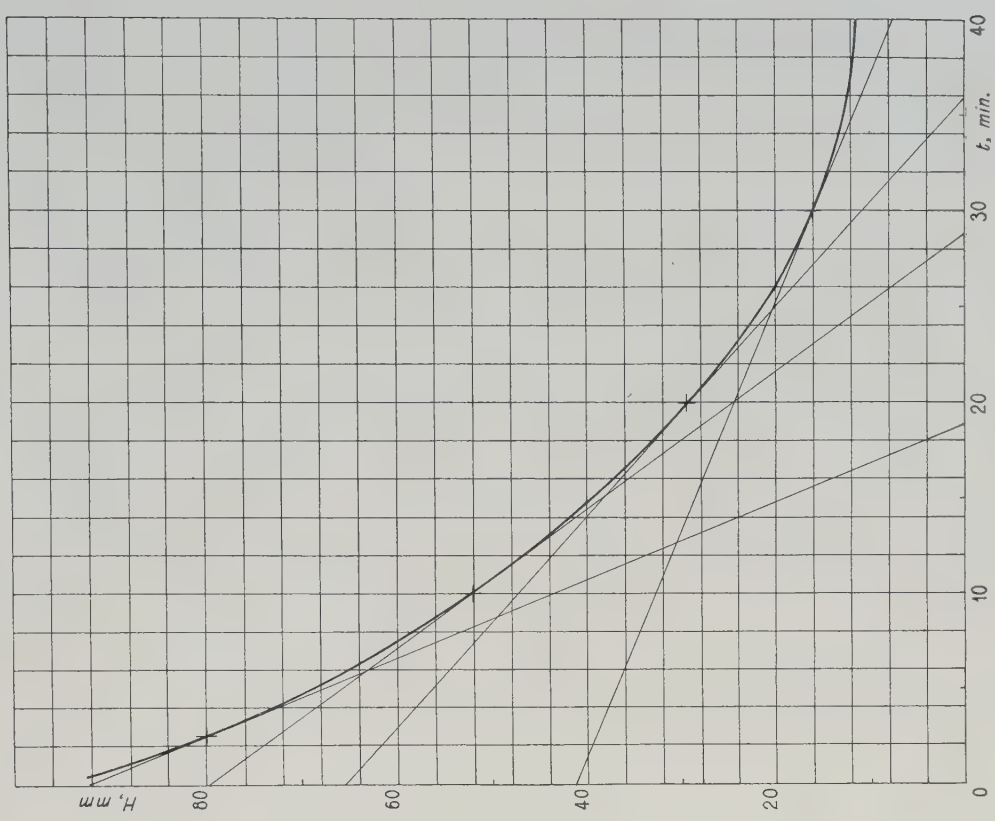


Fig. 19. — Courbe de reflux hydrodynamique

avec une approximation du 1/10 seulement; d'autre part on a mesuré : $S = 0,196 \text{ cm}^2$.

Quelle valeur prendre pour v_0 ? Si l'on admet 3 Å pour le « rayon » de la molécule d'eau, on obtient : $v_0 = 14,16 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Or, la masse moléculaire donne : $v'_0 = \frac{18}{6 \cdot 10^{23}} = 30 \cdot 10^{-24}$, soit le double. Cela se comprend car les molécules ne sont pas jointives; mais l'eau très liée est certainement plus dense (sorte d'électrostriction).

Faisons le calcul avec v_0 : les valeurs trouvées pour les $n_{\pm}$ pourront être deux fois trop grandes et on aura une précision du $\frac{1}{4}$ seulement.

En prenant :

$$e = 1,6 \cdot 10^{-20} \text{ uem},$$

il vient :

$$A = \frac{v_0}{e} \cdot \frac{1}{S\lambda} = 4,5 \text{ C.G.S.}$$

D'après les définitions de K et de A on a pour chaque solution une relation :

$$t_+ n_+ - t_- n_- = \frac{K}{A},$$

et l'on vérifie bien que les deux membres sont sans dimensions. Si l'on admet la valeur 4, à peu près constante, obtenue par divers physiciens pour le rapport $\frac{n_{\text{cl-}}}{n_{\text{H+}}}$, on peut obtenir les vraies valeurs de ces nombres d'hydratation. En prenant les résultats classiques :

$$t_{\text{cl-}} = 0,170, \quad t_{\text{H+}} = 0,830,$$

qui correspondent à une solution $\text{ClH } 10^{-2} \text{ N}$ et restent acceptables pour 10^{-3} N , on obtient après calcul :

$$\text{ClH } 10^{-2} \text{ N. } 3000 < n_{\text{cl-}} < 6000; \quad 750 < n_{\text{H+}} < 1500;$$

$$\text{ClH } 10^{-3} \text{ N. } 16000 < n_{\text{cl-}} < 32000; \quad 3900 < n_{\text{H+}} < 7800.$$

Ce qu'il faut en penser.

Ces nombres paraissent énormes comparés à ceux précédemment trouvés par d'autres expérimentateurs.

L'hypothèse (plus ou moins chimique) de WASHBURN qui admit 4 . H²O pour Cl⁻ est depuis longtemps abandonnée; ses résultats forment néanmoins un « système de nombres proportionnels » qui conserve sa valeur.

Ces nombres furent sensiblement retrouvés par RÉMY, BABOROWSKY et MARCHAND; c'est un hasard car les méthodes qu'ils employèrent donnaient des valeurs absolues mais ils se bornèrent à l'étude des concentrations normales et

nous verrons qu'il y a peu d'eau disponible. BABOROWSKY a bien tenté d'opérer sur des solutions plus diluées mais il s'est perdu dans une « correction » d'électro-osmose. La méthode de Lorenz (application de la formule de Stokes aux ions) doit donner les nombres réels d'hydratation : j'ai tenté d'expliquer pourquoi elle aboutit à un échec.

Nous avons vu que SWYNGEDAUW avait obtenu dans la gélatine des nombres beaucoup plus grands. Pour un gel à 1,7 % de gélatine et une concentration $3 \cdot 10^{-3}$ M en chlorure, il obtient 1 100 H^2O pour Cl^- . Mais les colloïdes forment un milieu mal défini et il faut que l'eau soit bien « accrochée » à l'ion pour que la gélatine ne s'en empare pas.

E. DARMOIS et HERMAN, en déterminant l'absorption dans l'ultra-violet, ont obtenu des valeurs plus grandes encore; par exemple si l'on admet 5 pour Cl^- à la concentration N, on trouve 1 700 pour une solution 10^{-2} N en chlorure.

Pour se donner une idée un peu plus précise du phénomène, il faut recenser les particules présentes dans l'expérience; dans 1 cm^3 d'eau il y a :

$$\frac{6 \cdot 10^{23}}{18} = 3,33 \cdot 10^{22} \text{ molécules.}$$

Dans un cm^3 d'une solution normale (1 molécule-gramme par litre) il y a $6 \cdot 10^{20}$ ions de chaque signe; c'est-à-dire que l'anion et le cation n'ont que 27 molécules d'eau à se partager.

Pour une solution 10^{-2} N. ClH , nous avons trouvé la valeur moyenne : $n_+ + n_- = 5\,600$, c'est-à-dire que dans 1 cm^3 de solution il y a $5\,600 \times 6 \cdot 10^{18} = 3,36 \cdot 10^{22}$ molécules « liées »; si l'on compare au nombre de molécules disponibles on voit qu'il faut considérer que toute l'eau est encore liée.

On remarquera, en passant, que les deux formules I et II qui résument notre théorie de l'osmose électrique sont encore valables, dans le cas où toute l'eau serait liée ($\Phi_0 = 0$).

Pour une solution 10^{-3} N. ClH on trouve, d'après nos résultats ($n_+ + n_- = 30\,000$), que dans 1 cm^3 il y a $1,80 \cdot 10^{22}$ molécules liées; étant donné l'approximation des résultats on ne peut être catégorique, mais il semble très probable qu'il apparaîtra de l'eau libre.

Dans notre conception de l'ion hydraté, il est normal que les résultats obtenus par les divers expérimentateurs ne concordent pas : le nombre obtenu doit nécessairement dépendre de la sensibilité de la méthode, selon que le phénomène utilisé intéresse les molécules plus ou moins bien liées.

SUR L'HYDRATATION LIMITE

Une autre question va nous préoccuper : lorsque la concentration baisse indéfiniment, existe-t-il une hydratation limite ?

On voit sur la *figure 18* que les droites $H = Ki$ tournent autour de l'origine dans le sens direct, lorsque la concentration diminue. On peut penser que cette

rotation amènera la droite expérimentale sur une position caractéristique de l'électrolyte, qui ne pourra jamais être dépassée et qui correspond à l'hydratation limite.

D'autre part, on peut étudier directement la variation de H en fonction de la concentration, à courant constant : s'il existe une hydratation maximum on obtiendra une courbe $H = f(n)$ qui se raccordera à une droite $H = \text{Constante}$ pour les grandes dilutions (cela revient à dire que les droites précédemment considérées n'atteignent jamais l'axe des H).

J'ai fait ces diverses expériences, mais dans de trop mauvaises conditions (définition illusoire d'une solution 10^{-5} N) pour donner des résultats. Une seule conclusion semble acceptable : s'il existe une hydratation limite on ne l'atteindra que pour des concentrations beaucoup plus faibles que celles escomptées.

Conclusion.

Cette nouvelle théorie s'avère fructueuse et nous projetons déjà un grand nombre d'expériences; dans celles-ci on pourra se placer à deux points de vue différents :

a) l'étude des solutions très diluées a toujours rendu de grands services aux physiciens, et, par passage à la limite, leur emploi permet des hypothèses simplificatrices comparables à celles introduites dans la théorie des gaz parfaits.

On admet que dans de telles solutions le nombre d'hydratation d'un certain ion est indépendant de l'électrolyte où il est engagé. Pratiquement cela veut dire que, dans une solution 10^{-4} M de ClH ou de ClK , l'ion Cl^- fixera le même nombre de molécules d'eau.

Dans ces conditions, si l'on fait des expériences d'électroosmose convenables avec successivement différents groupes de quatre électrolytes utilisant quatre ions seulement, on pourra déterminer les nombres réels d'hydratation. Par exemple le groupe : ClH , ClK , KI , IH , donnera quatre relations $H = f(n_+, n_-)$ déterminant les $n_{\pm}$ des quatre ions : H^+ Cl^- I^- K^+ . Les vérifications possibles sont innombrables;

b) si l'on adopte au contraire les nombres d'hydratation déterminés par d'autres méthodes (et celles-ci vont certainement se multiplier sous peu), on pourra effectivement calculer H dans chaque cas et comparer ces valeurs avec les données de l'expérience. L'accord sera-t-il bon ? Cela est peu probable d'après ce que nous avons vu concernant l'influence que peut avoir le choix de la méthode sur l'évaluation des nombres d'hydratation.

APPENDICE

SUR L'UTILISATION DES MEMBRANES POREUSES EN ÉLECTROOSMOSE

Au courant de blocage ne correspond aucun transport d'eau à travers la membrane.

Nous avons dit que le phénomène de blocage ne devait plus être considéré comme une difficulté insurmontable et qu'une expérience d'électroosmose à courant constant permettait d'espérer de bons résultats quantitatifs. Cette affirmation appelle une restriction. J'ai montré, au chapitre II, qu'il fallait considérer le courant réellement observé comme formé par la superposition de deux courants, l'un normal, correspondant au passage des ions dans les pores, l'autre, de polarisation, correspondant à leur blocage dans les culs-de-sac, la solution restant neutre hors de la membrane. Or, il est manifeste qu'à ce dernier courant ne correspond aucun transport d'eau de l'un à l'autre compartiment.

Lorsque l'on veut maintenir le courant constant, on est amené à faire varier la tension dans de grandes proportions; de ce fait le blocage s'accroît et on ne sait jamais quelle est la fraction du courant total qui correspond au courant normal. C'est celui-ci que nous voudrions constant; le seul moyen de l'obtenir est d'attendre l'équilibre de blocage (courant de polarisation nul), ce qui demande un temps assez long (de dix à trente minutes). De ce fait on doit, avec des membranes polarisables, éliminer les expériences statiques effectuées, par exemple, avec notre appareil à surpressions. D'ailleurs le courant stable est en général très faible en solution étendue, quelle que soit la tension appliquée, et il est impossible d'avoir un flux d'électroosmose important.

Sur les membranes qui, sans s'opposer au courant, ne laissent plus passer d'eau.

Ce phénomène est extrêmement curieux : il arrive qu'une membrane, avec laquelle on obtenait ordinairement de gros débits d'eau et des dénivellations d'équilibre pouvant dépasser 40 cm, s'oppose tout à coup au passage d'une seule goutte d'eau, alors que le courant n'est pas du tout altéré dans cette transformation.

En appliquant des champs très intenses (10^4 à 10^5 V-cm) on arrive à faire filtrer un peu d'eau à travers une telle membrane. En l'absence de champs, il faut appliquer, pour obtenir ce résultat, des pressions de plusieurs atmosphères alors que normalement il suffisait de quelques centimètres d'eau pour obtenir le même débit.

Il est à remarquer que les liquides non polaires traversent beaucoup mieux la membrane dans ces conditions; par exemple le benzène soumis à sa pression de vapeur et chauffé à la main filtre facilement.

Cet état curieux peut être tenace : une de nos membranes s'y trouve depuis trois mois sans qu'aucun traitement chimique ou électrique ne l'en fasse sortir. Mais il est quelquefois fugitif; dans une expérience la membrane fut atteinte par une telle « panne » et celle-ci ne dura qu'un quart d'heure !

La seule explication que nous puissions donner de ce phénomène serait un état de blocage poussé, les ions ayant pénétré profondément la matière même de la membrane. L'existence de champs électrostatiques intenses à l'intérieur de celle-ci explique bien que les ions y soient dépossédés de leur eau d'hydratation; mais il semble que cet état ne devrait pas être compatible avec une grande mobilité du courant ou, tout au moins, que celui-ci ne devrait pas conserver la même valeur. Or, c'est un fait bien établi que le courant reste absolument inchangé lorsqu'apparaît ce nouvel état : aux faibles tensions il conserve exactement la même valeur qu'auparavant et, pour des tensions plus élevées, on obtient numériquement les mêmes courbes de blocage et de déblocage.

Inconvénients inévitables attachés à l'emploi d'un milieu poreux très fin.

Les membranes utilisées en électroosmose doivent être très faiblement poreuses sinon le reflux hydrodynamique est trop important pour que l'on puisse avoir de grandes dénivellations d'équilibre. Mais alors on se heurte à de graves difficultés dont l'étude a été abordée dans différents chapitres et qui sont ici résumées :

1° la membrane s'oppose différemment au passage des deux ions. Quand les dimensions des pores sont de l'ordre de celles des « ions hydratés », c'est le premier des deux points de vue exposés au chapitre premier qui doit être retenu. Il en résulte une variation importante, mais inconnue, des composantes du courant (on peut même n'avoir qu'un seul courant d'ions) et les équations n'ont plus de sens;

2° la concentration n'est guère définissable dans la membrane. Cela résulte d'abord du phénomène précédent et, d'autre part, il faut admettre que l'adsorption doit jouer un certain rôle étant donné la grande dispersion du milieu poreux;

3° de l'eau libre peut être entraînée par viscosité dans les pores et il est impossible d'apprécier la correction que cela nécessiterait;

4° l'activité chimique, même faible, de la paroi peut être rendue efficace du fait de l'importance de la surface vis-à-vis du volume.

Tous ces inconvénients sont dus à l'emploi de membranes très fines. Beaucoup d'expérimentateurs ont préféré y renoncer et utiliser des tubes, beaucoup plus gros et qui semblaient bien définis. Néanmoins la surface de la paroi reste grande, comparée au volume du liquide et, si l'on utilise une paroi qui laisse passer quelques ions en solution, les résultats pourront être faussés. Cela est particulièrement manifeste dans les expériences d'ELISSAFOFF mais aussi dans celles de QUINCKE et de VISCONTINI.

Au total on doit désirer réduire au minimum les phénomènes de surface et pouvoir observer encore une manifestation électroosmotique.

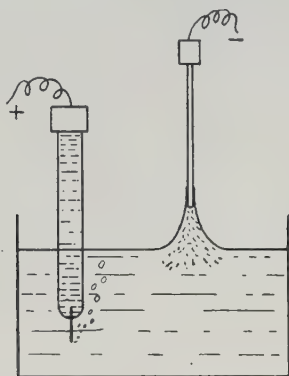


Fig. 20. — Electroosmose sur la surface

Électroosmose par étincelle : dissymétrie entre les électrodes.

J'ai souvent observé ce phénomène; lors de l'inversion de la tension (la cathode étant primitivement dans le tube d'ascension), le niveau baisse et souvent le ménisque ayant atteint l'extrémité de l'électrode de platine, le circuit se trouve interrompu : il se produit alors une étincelle violette et l'électrolyse se poursuit; on a un courant de quelques milliampères sous 500 V et un dégagement normal d'hydrogène à l'électrode plongeante.

Mais le fait important est celui-ci : le tube est dans ces conditions parfaitement sec; si on inverse à nouveau la tension, l'étincelle cesse (quelquefois le fil de platine rougit : je développerai ailleurs les conséquences de ce phénomène), mais toujours le tube devient humide, l'eau monte le long des parois. La cathode aspire littéralement la solution, alors que l'anode dans les mêmes conditions la repoussait. Dans ces manipulations la membrane ne joue pas un rôle essentiel, pas plus que le tube d'ascension et l'on peut réaliser l'expérience simple suivante : dans une cuve contenant une solution 10^{-4} N. ClH on fait plonger l'anode et on amène la cathode au contact du liquide, puis on la soulève doucement : elle entraîne avec elle la surface et l'on peut obtenir avec stabilité une élévation de 1 cm et plus; l'hydrogène est dégagé dans cet appendice et refoulé vers le bas (*fig. 20*).

Où l'on se passe complètement des membranes.

Dans ces expériences l'électrode est à l'extérieur de la solution ou ne la touche que dans sa couche superficielle. On peut opérer plus simplement et obtenir le déplacement normal d'un ménisque qui limiterait la solution dans un tube non capillaire, en le plaçant au delà de l'électrode. La *figure 21* représente un appareil permettant de réaliser une telle expérience; on étudie alors les vitesses d'électro-osmose. Le réglage horizontal est délicat, mais on s'est libéré des membranes; d'autre part l'interface solide-liquide ne joue plus aucun rôle.

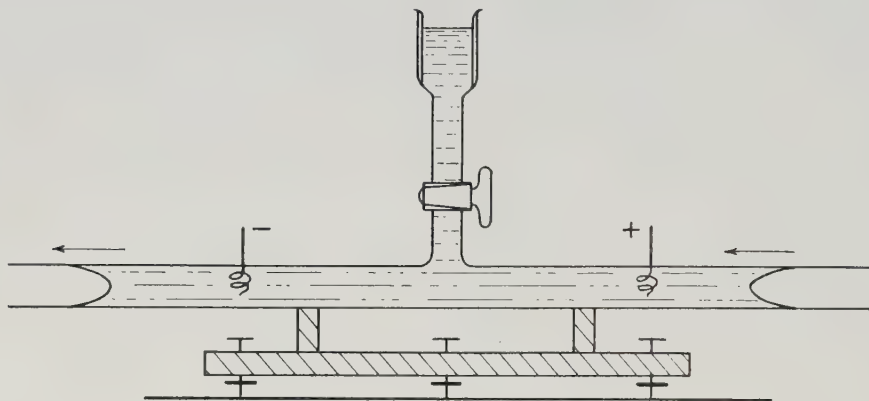


Fig. 21. — Nouvel appareil sans membrane

Ce sont des expériences d'un nouveau genre; il sera intéressant de comparer les résultats avec ceux que donneront les expériences décrites au chapitre IV et réalisées avec les nouveaux appareils.

R É S U M É

J'ai montré comment la théorie de la double couche incita les physiciens à utiliser le phénomène d'osmose électrique pour déterminer les charges supposées prises au contact entre phases solides et liquides et qu'ainsi on délaissa complètement le phénomène essentiel qui est l'électrolyse.

Or, la discussion des résultats nous a montré que l'existence de la double couche n'était nullement imposée par l'expérience.

Comme d'autre part l'ancienne théorie ne rend aucun compte de nos expériences, celles-ci imposant toujours une très nette dissymétrie entre les électrodes, nous avons pensé qu'il fallait l'abandonner complètement.

J'ai jeté les bases d'une étude expérimentale correcte du phénomène, montrant l'importance qu'il fallait attacher à la bonne définition des expériences et j'ai mis au point un certain nombre de techniques nouvelles qui permettent d'espérer d'excellents résultats quantitatifs.

Enfin, sans introduire aucun concepte à caractère hypothétique, j'ai développé une théorie de l'osmose électrique qui présente ce phénomène comme une simple manifestation d'autres phénomènes déjà connus.

Des perspectives nouvelles s'ouvrent à nous et il apparaît que cette étude permettra d'approfondir la structure, si complexe, des solutions électrolysables.

BIBLIOGRAPHIE

PREMIÈRE PÉRIODE

(Découverte et premières expériences)

- F. REUSS, 1809, *Mem. Soc. Imp. Naturalistes*, Moscou, 2-327.
R. PORRET, 1816, *Gilb. Ann.*, 66-272.
DANIELL, *Ann. Physik und Chem.*, supplément I, p. 569.
FARADAY, 1838, *Exprim. Res. Serv.*, n° 1562.
BECQUEREL, 1835, *Traité expérimental d'Electr. et de Magn.*, Paris, t. III, p. 101.
W. G. ARMSTRONG, 1843, *Ann. Physik. u. Chem.*, 60-352.
NAPIER, 1846, *Phil. Mag.*, Juillet.
G. WIEDEMANN, 1852, *Ann. Physik und Chem.*, 87-321.
G. WIEDEMANN, 1856, *Ann. Physik und Chem.*, 99-177.
G. QUINCKE, 1859, *Ann. Physik und Chem.*, 17-1.
G. QUINCKE, 1860, *Ann. Physik und Chem.*, 20-38.
G. QUINCKE, 1861, *Ann. Physik und Chem.*, 23-513.

DEUXIÈME PÉRIODE

(La théorie de la double couche et ses diverses modifications)

- HELMHOLTZ, 1879, *Ann. Physik und Chem.*, 7-337.
LAMB, 1887, *Brit. Assoc. Rep.*, S 495.
LAMB, 1888, *Phil. Mag.*, 25-52.
FREUNDLICH, 1909, *Kapillarchemie I Aufl.*, Leipzig.
FREUNDLICH, 1912, *Z. fur Physik. Chem.*, 79-407.
H. R. KRUYT, 1927, *Z. fur Physik Chem.*, 130-170.
SMOLUCHOWSKI, 1903, *Bull. Acad. Sc.*, Cracovie, 3-182.
SMOLUCHOWSKI, 1914, *Graetz'Handbuch der Electr. u. Magn.*, Leipzig, t. II, 366.
E. JORDIS, 1908, *Koll. Zeits.*, 3-16.
GOUY, 1910, *Journal de Phys.*, 9-457.
DEBYE et HUCKEL, 1923, *Phys. Z.*, 24-185.

TROISIÈME PÉRIODE

(Les règles de l'électrisation par contact)

- J. PERRIN, 1904, *Journ. de chim. Phys.*, 2-601.
J. PERRIN, 1905, *Journ. de chim. Phys.*, 3-1.
R. ELLIS, 1911, *Z. fur. Phys. Chem.*, 78-321.
A. GYEMANT 1921, *Koll. Z.*, 28-103.
VISCANTINI, 1947, *Thèse*, Paris.

- CHOUCROUN, 1923, *Journ. chim. Phys.*, 20-352, 411.
GLIXELLI et WIERTELAK, 1928, *Koll. Zeitsch.*, 45, 43, 197.
GLIXELLI et STOLTZMANN, 1931, *Rocznichi Chem.*, 2-690.
ELISSAFOFF, 1912, *Z. fur Physik. Chem.*, 79-385.

QUATRIÈME PÉRIODE

(L'ancienne théorie est mise en doute)

- Mac BAIN, 1924, *J. Phys. Chem.*, 28-706.
Mac BAIN, 1926, *Koll. Zeits.*, 40-1.
M. E. LAING, 1924, *J. Phys. Chem.*, 28-673.
SWYNGEDAUF, 1938, *Electrolyse et Electroosmose dans la gélatine*, Paris.
E. DARMOIS, 1948, *C.R. Acad. Sciences*, t. 227, p. 339.
-

DEUXIÈME SUJET

Propositions données par la Faculté

SUR LE PASSAGE DU COURANT ÉLECTRIQUE
DANS LES MEMBRANES POREUSES

Vu et approuvé :

Paris le 8 mars 1950.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Jean SARRAILH



IMPRIMERIE

